

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre Ch. GRAVELLE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-sciences physiques

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

Première Thèse :

ETUDE MICROCALORIMÉTRIQUE
DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE
SUR L'OXYDE DE NICKEL

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Mai 1963 devant la Commission d'Examen :

M. PRETTRE	Président
MM. E. CALVET	} Examineurs
C. EYRAUD	
S.-J. TEICHNER	

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre Ch. GRAVELLE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Licencié ès-sciences physiques

Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique

Première Thèse :

ETUDE MICROCALORIMÉTRIQUE
DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'OXYDE DE CARBONE
SUR L'OXYDE DE NICKEL

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Mai 1963 devant la Commission d'Examen :

M. PRETTE	Président
MM. E. CALVET	} Examinateurs
C. EYRAUD	
S.-J. TEICHNER	

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON

DOUIN

MOUSSA

GAUTHIER H.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN

de LARAMBERGUE

DCEUVRE

SOLLAUD

MM. MENTZER

MOUSSA

JAFFARD

DOUIN

EYRAUD H.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON

DEJARDIN

COURTY

PRETTRE

KUHNER

MALECOT

PARIS

AUMERAS

COLONGE

FLANDRIN

JANIN

BERNARD

DUFAY J.

NIGON

GAUTHIER H.

VIRET

WAUTIER

Minéralogie

Physique Générale

Chimie-physique

Chimie industrielle

Botanique

Mécanique rationnelle et appliquée

Chimie minérale

Chimie

Chimie organique

Géologie appliquée

Physique expérimentale

Physique industrielle

Astronomie

Zoologie expérimentale

Géologie générale

Géologie générale

Zoologie

MM. CHOPIN

CUEILLERON

BRACONNIER

EYRAUD Ch.

SARAZIN

PERES

MESNARD

GRANDMONTAGNE

BODIN

BOUTILLIER

LAFOUCRIERE

DREUX

TEICHNER

PAVANS de CECCATY

DUFAY M.

MERLIN

FRAISSE

Chimie biologique

Chimie

Calcul Différentiel et Intégral

Chimie-physique appliquée

Physique Nucléaire

Physiologie

Electronique

Physique

Microbiologie et Mycologie

Minéralogie

Physique Nucléaire

Chimie organique

Chimie industrielle

Zoologie

Physique de l'Atmosphère

Chimie analytique

Mathématiques

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME

PHILBERT

COHEN-ADAD

DEPAZ

FERON

LAFOURGUE

DAVID L.

GAUTHIER J.

Physique

Physique Nucléaire

Chimie

Physique Nucléaire

Mathématiques

Physique

Géologie générale

Chimie

MM. LEGAY

UZAN

CHENEVOY

CHANEL

ASCH

GINET

MICHEL

MAURY

DUCET

Zoologie expérimentale S. P. C. N.

Physique S. P. C. N.

Géologie appliquée

Psychophysiologie

Physique

Zoologie

Minéralogie

Mathématiques

Biologie végétale

Maîtres de Conférences

Mlle. MAITROT

Mme ERICSON

GEVIN

PONASSE

MARTEL

CHERY

LEFEBVRE

d'INCAN

Physique

Physique Générale

Géologie générale

Mathématiques

Mécanique

Physique

Mathématiques

Physique

MM. PERNET

Mlle. GAUTHERON

BERGEON

MATHIEU

LUBET

ERBELA

DESCOTES

PICARD

LEMOIGNE

Mathématiques

Chimie biologique

Physique C. S. U.

Mécanique des Fluides

Physiologie

Physique

Chimie organique

Mathématiques

Botanique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET



A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

en témoignage de mon respect et de ma vive gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur E. CALVET

Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille
Directeur de l'Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse.

en témoignage de profonde et respectueuse gratitude.

A Monsieur S. J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON.

en témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A mes Parents.

A ma femme.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué, de 1957 à 1963, d'abord au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon, puis à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur M. PRETTRE, notre respectueux attachement et notre reconnaissance pour avoir mis à notre disposition toutes les ressources de son Laboratoire.

Notre gratitude particulière est acquise à Monsieur le Professeur E. CALVET qui a guidé le début de nos travaux et nous a fait bénéficier, au cours d'un stage dans son Laboratoire, de son irremplaçable expérience dans le domaine de la Micro-calorimétrie.

Nous sommes très heureux d'exprimer notre très sincère reconnaissance à Monsieur le Professeur S. J. TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches, en critiquant et en discutant nos résultats et nos interprétations.

Nous remercions MM. les Professeurs M. PRETTRE E. CALVET, S. J. TEICHNER, Ch. EYRAUD d'avoir accepté d'être les membres de notre Jury et de nous avoir fait bénéficier de leur expérience, dans la rédaction des résultats.

Nous prions Monsieur le Professeur P. LAFITTE de croire à notre profonde reconnaissance pour nous avoir parrainé auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique. Nous sommes heureux d'exprimer notre gratitude à son Directeur, Monsieur P. JACQUINOT.

Que Madame M. GRAVELLE veuille trouver ici un témoignage de notre affectueuse reconnaissance. Son aide, tant au cours de nos expériences que pendant la rédaction de ce travail, a été pour nous un encouragement constant à la poursuite de ces recherches.

Il nous est agréable, enfin, de souligner aussi tout ce que nous devons à nos camarades de Laboratoire, non seulement pour le climat d'amicale sympathie que tous ont su créer, mais encore pour la collaboration irremplaçable dont beaucoup d'entre eux nous ont fait bénéficier.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
A - Mesure des chaleurs d'adsorption	2
B - Variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface	3
C - Conclusions	8

Chapitre I

APPAREILLAGE ET MATIERES PREMIERES.....	9
A - Appareillage :	9
1. Introduction	9
2. Microcalorimètre	9
3. Appareillage volumétrique	22
4. Mode expérimental	29
5. Précision des mesures	31
B - Matières premières.....	35

Chapitre II

ADSORPTION DES GAZ PURS PAR L'OXYDE DE	
NICKEL.....	
A - Introduction	37
B - Chimisorption de l'oxygène	38
C - Chimisorption de l'oxyde de carbone.....	43
D - Chimisorption du gaz carbonique	46
E - Résumé et conclusions.	48

Chapitre III

RECHERCHE DES MECANISMES POSSIBLES DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.....	53
A - Introduction	53
B - Description et discussion des séquences d'adsorption....	56
1. Séquence I : O_2 , CO , O_2	56
2. Séquence II : CO , O_2 , CO	63
3. Séquence III : O_2 , CO_2 , CO	70
4. Séquence IV : CO_2 , O_2 , CO	74
C - Résumé et conclusions générales.....	78

Chapitre IV

ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION DE CO CATALYSEE PAR UN OXYDE DE NICKEL FRAICHEMENT PREPARE....	83
A - Introduction	83
B - Discussion des conditions expérimentales	83
C - Réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel fraîchement préparé.	87
D - Réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel contenant une espèce chimisorbée.....	91
E - Conclusions.	100

Chapitre V

ETUDE DE LA REACTION D'OXYDATION REALISEE AU CONTACT D'OXYDES DE NICKEL REGENERES.....	105
A - Introduction	105
B - Influence des régénérations sur la réaction d'oxydation ..	106
C - Evolution subie par la surface de l'oxyde de nickel au cours des traitements de régénération.....	110
D - Influence du traitement de l'oxyde de nickel, par l'oxy- gène, sur les interactions superficielles	113

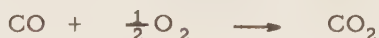
E - Etude du comportement de l'oxyde de nickel, régénéré sous vide à 200°C, qui a déjà participé une fois à la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone	118
F - Conclusions générales	127
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.....	129
BIBLIOGRAPHIE.	135

O
 O O O
 O

INTRODUCTION

Les oxydes des métaux de transition ou des métaux proches des groupes de transition sont souvent employés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydo-réduction. L'oxyde de nickel, NiO, dont les propriétés sont relativement faciles à suivre, peut catalyser l'oxydation de l'oxyde de carbone dès la température ambiante. Cette réaction présente un intérêt certain, tant du point de vue théorique ⁽¹⁾ que pratique ⁽²⁾.

L'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone n'est représentée que de façon globale, par l'équation :



Il faut, en effet, considérer en plus l'adsorption des gaz à la surface du catalyseur et l'interaction des espèces superficielles formées, pour pouvoir formuler le mécanisme de l'action catalytique. L'étude des modifications superficielles subies par l'oxyde de nickel, pendant la réaction d'oxydation ou pendant l'action des réactifs isolés ou du produit de la réaction, doit permettre de dégager les étapes du mécanisme réel de l'action catalytique.

Les transformations, qui se produisent à la surface du catalyseur, s'accompagnent le plus souvent de la variation de certaines propriétés physiques du solide. Les modifications de poids ou de résistivité, se produisant pendant une adsorption ou pendant une réaction de surface, permettent ainsi de suivre l'évolution subie par l'oxyde de nickel ⁽³⁾. Une autre méthode, qui n'a été que rarement employée par suite des difficultés expérimentales, est la mesure de la chaleur d'adsorption des réactifs par le catalyseur.

A - MESURE DES CHALEURS D'ADSORPTION.

La détermination des chaleurs d'adsorption est du plus grand intérêt. En effet, ces données traduisent l'énergie des liaisons entre les phases adsorbées et le solide. Elles indiquent, aussi, souvent leur nature.

Lorsque le phénomène d'adsorption est équilibré, la chaleur d'adsorption peut être déterminée au moyen de l'équation de Clapeyron-Clausius, s'appliquant à l'isostère d'adsorption ($p = f(T)$ pour un volume adsorbé constant).

$$\frac{d(\log p)}{d(1/T)} = \frac{q_{iso}}{R}$$

p est la pression d'équilibre du gaz en présence de la phase adsorbée, à la température T . L'équation précédente fournit la chaleur isostérique d'adsorption qui est comptée positivement si le processus est exothermique. Pour pouvoir appliquer cette relation, il faut que l'état d'équilibre soit réalisé, ce qui exclut les adsorptions irréversibles. Le gaz doit être dans un état proche de celui du gaz parfait et la chaleur d'adsorption ne doit pas varier dans l'intervalle de température employé. Lorsque ces conditions ne sont pas réalisées, il faut faire appel à des méthodes calorimétriques ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ ⁽⁶⁾. Si le calorimètre est isotherme, la chaleur différentielle d'adsorption, obtenue en mettant au contact du catalyseur de très petites quantités de gaz, ne diffère de la chaleur isostérique que de la valeur du travail extérieur fourni par la phase gazeuse ⁽⁷⁾ :

$$q_{diff} = q_{iso} - p \cdot v_g$$

Ces deux chaleurs ne sont identiques que si le système gaz-solide adsorbant est dans des conditions, à la fois, isothermes et isobares. Cependant, lorsque les quantités de gaz admises au contact du catalyseur sont petites, la valeur du travail extérieur fourni par la phase gazeuse est faible et toujours inférieure aux erreurs de mesure. Dans la plupart des cas, la chaleur isostérique est donc analogue à la chaleur différentielle d'adsorption, mesurée dans un calorimètre isotherme.

Du fait de l'hétérogénéité de la surface du solide, la chaleur d'adsorption varie avec la quantité de gaz adsorbé, donc avec le taux de recouvrement de la surface ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾. Il importe de suivre, au plus près, cette variation en procédant à l'introduction de quantités minimales de gaz et en mesurant les

très faibles quantités de chaleur mises en jeu. De ce fait, le calorimètre doit être abandonné au profit du microcalorimètre. De nombreux appareils ont été décrits ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾. Les microcalorimètres isothermes semblent plus indiqués pour ces mesures car ils assurent une température rigoureusement constante au sein de l'échantillon solide ⁽⁶⁾. Cependant leur emploi est malaisé, notamment dans le cas des adsorptions rapides ⁽¹²⁾. Aussi, la plupart des appareils proposés sont des calorimètres adiabatiques à thermocouples ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾.

Les chaleurs mesurées étant très faibles, il importe d'éliminer toutes les causes d'erreurs systématiques qui sont très nombreuses : pertes de chaleur par rayonnement ⁽¹⁵⁾ ou par conduction dans les fils du thermocouple ⁽¹⁶⁾, mauvais transfert de chaleur au sein de la masse solide ⁽¹⁷⁾, pertes thermiques par l'intermédiaire de l'atmosphère gazeuse ⁽¹⁸⁾. Enfin, le temps de réponse du calorimètre ou sa constante de temps, liés à la capacité calorifique de l'ensemble, sont parfois trop élevés et rendent difficile la mesure des chaleurs d'adsorptions très rapides ⁽¹⁶⁾.

Des travaux répartis sur une trentaine d'années, joints à des études théoriques sur l'adsorption permirent de mettre en évidence et d'interpréter la variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface.

B - VARIATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION AVEC LE TAUX DE RECOUVREMENT DE LA SURFACE.

Il est un fait expérimental, très largement observé, que la chaleur d'adsorption, q , diminue lorsque le taux de recouvrement θ augmente. Cette décroissance peut être provoquée, par exemple, par l'hétérogénéité de la surface. A la surface du solide, il existe une répartition de sites d'adsorption plus ou moins actifs. La décroissance de la chaleur d'adsorption serait alors expliquée par le recouvrement successif des sites d'énergie décroissante.

Cependant, des courbes $q = f(\theta)$ semblables ont été obtenues par l'adsorption d'un même gaz sur un même métal, sous forme de fil métallique, de film ou de poudre ⁽⁴⁾ ⁽¹⁹⁾. Il est difficile de supposer que la répartition des sites soit indépendante du mode de préparation. Aussi, il est plus vraisemblable d'admettre que la surface est initialement homogène et

chaleur
différentielle
d'adsorption

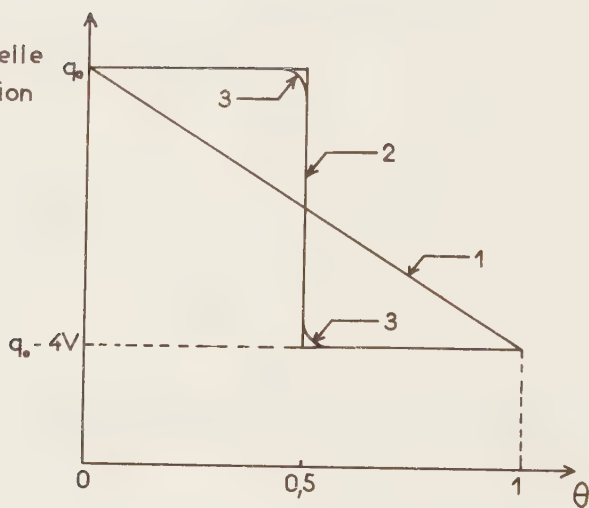


fig. 1 A

taux de recouvrement
de la surface



$$\theta = 0,5$$

fig. 1 B

qu'elle se modifie progressivement pendant l'adsorption.

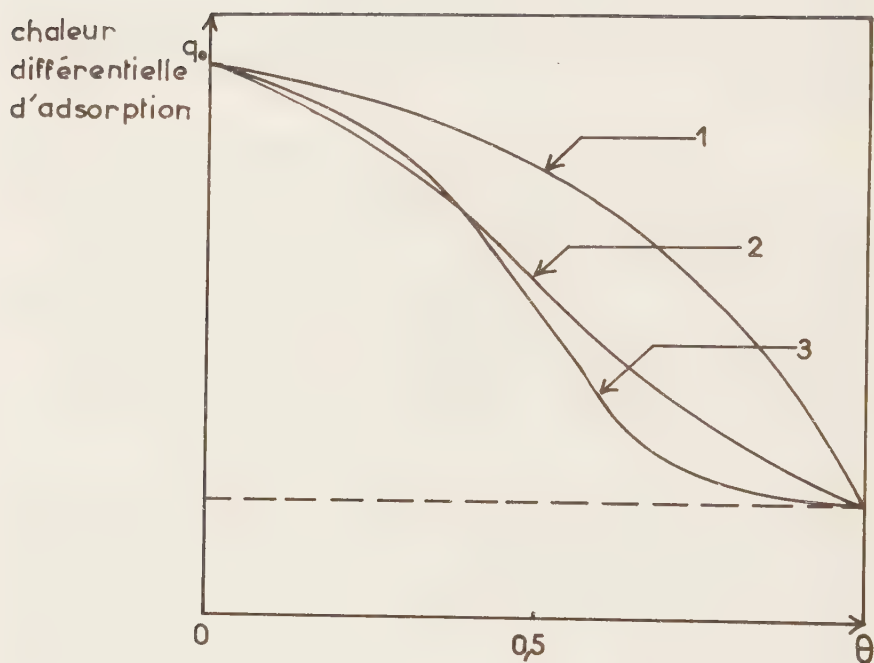
1. - La modification de la surface peut être provoquée par l'interaction des molécules adsorbées ⁽⁴⁾ ⁽²⁰⁾. La proximité des nuages électroniques des individualités adsorbées se traduit par une répulsion. Pour pouvoir apprécier les effets de cette action, il convient de distinguer le cas de molécules adsorbées fixes de celui des molécules adsorbées mobiles ⁽²¹⁾ ⁽²²⁾.

Si le film adsorbé est immobile et si la surface est initialement uniforme, la répartition superficielle des molécules adsorbées se fait au hasard. Chaque site possède une probabilité égale d'être recouvert, et les molécules restent adsorbées au point où elles se sont fixées. Le nombre des molécules adsorbées voisines d'une molécule adsorbée donnée croît régulièrement avec le taux de recouvrement θ . La force de répulsion croît, elle aussi, régulièrement et la chaleur d'adsorption subit une décroissance régulière lorsque θ augmente (courbe 1, $q = f(\theta)$, figure 1 A).

Si le film adsorbé est mobile et si la surface est uniforme, les molécules adsorbées se répartissent de façon à s'éloigner le plus possible des molécules adsorbées voisines. Si le nombre de coordinence est par exemple égal à 4, il est démontré (figure 1 B) que chaque molécule adsorbée est environnée de 4 sites libres au moins, jusqu'à ce que le taux de recouvrement soit égal à 0,5. Les actions à grande distance étant très faibles, la chaleur d'adsorption conserve sa valeur initiale q_0 jusqu'au taux de recouvrement de 0,5. Toute molécule se fixant sur la surface au delà de cette valeur de θ , aura nécessairement quatre voisines. Si V est l'énergie d'interaction entre deux molécules adsorbées voisines, la chaleur d'adsorption sera donc $q_0 - 4V$ (figure 1 A, courbe 2). Cependant, les molécules ne se répartissent pas exactement comme l'indique le schéma précédent. En faisant intervenir la distribution de Boltzmann des énergies des molécules adsorbées, la courbe $q = f(\theta)$ prend une forme sigmoïde (figure 1 A, courbe 3).

2. - Certaines individualités adsorbées forment, aussi, des dipôles perpendiculaires à la surface du solide et parallèles entre-eux. Ces dipôles s'orientent et exercent, les uns sur les autres, des forces de répulsion qui se traduisent par une diminution de la chaleur d'adsorption avec l'accroissement du taux de recouvrement ⁽²³⁾.

Si les molécules adsorbées sont immobiles à la



courbe 1 $q = q_0 - b \theta^{3/2}$

courbe 2 $q = q_0 - \frac{b \theta^{3/2}}{(1 + c \theta)^2}$

courbe 3 $q = q_0 - \frac{b \theta^{3/2}}{(1 + c \theta^{3/2})^2}$

fig. 2

surface du solide, la chaleur d'adsorption est reliée au taux de recouvrement par l'équation $q = q_0 - b\theta^{3/2}$ (figure 2, courbe 1). Lorsque les molécules adsorbées sont mobiles, les courbes $q = f(\theta)$ ont des formes sigmoïdes assez accusées (figure 2, courbes 2 et 3).

Il est nécessaire, cependant, dans tous les cas, d'admettre que les forces d'origine covalente ou électrostatique, qui sont responsables de la chimisorption, obligent les molécules à s'approcher les unes des autres à des distances inférieures à celles permises par les forces de Van der Waals. Comme le rayon d'action de ces forces covalentes ou électrostatiques est de l'ordre de grandeur des dimensions des molécules, elles ne devraient se manifester que pour un taux de recouvrement assez élevé.

3. - Enfin, dans le cas de la chimisorption sur les conducteurs, la diminution de la chaleur d'adsorption peut être expliquée aussi par la nature même des forces de liaison adsorbat-adsorbant. Ces liaisons qui s'établissent au moyen d'échanges électroniques, modifient la répartition des électrons dans l'ensemble du solide. Il y a diminution de la fonction du travail de l'adsorbant ⁽²⁴⁾ ⁽²⁵⁾, ce qui provoque un affaiblissement de la chaleur de chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption sur les semi-conducteurs, la nature des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant joue également un rôle important. Un solide semi-conducteur du type n, par exemple, adsorbe toute particule dont l'affinité électronique ϵ est supérieure au travail d'extraction ϕ des électrons du réseau. Cette particule est adsorbée, dans ce cas, sous forme d'un ion négatif et l'énergie d'adsorption est $\Delta H = \epsilon - \phi$. La formation de cette couche négative crée une barrière de potentiel qui rend plus difficile l'extraction ultérieure des électrons, c'est-à-dire augmente ϕ et diminue la chaleur d'adsorption ⁽²⁶⁾.

L'adsorption des donneurs d'électrons est, en principe, possible sur les semi-conducteurs du type p et celle des accepteurs d'électrons sur les semi-conducteurs du type n, dans la mesure où les niveaux correspondants sont convenablement placés pour que le transfert corresponde à une diminution de l'énergie potentielle du système.

Par contre, la chimisorption des donneurs d'électrons sur les semi-conducteurs du type n, ou celle des accepteurs d'électrons sur les semi-conducteurs du type p, se produit selon un processus différent. Si les cations du réseau

peuvent prendre une autre valence, comme c'est le cas des cations superficiels de NiO ($\text{Ni}^{++} \rightarrow \text{Ni}^{+++}$), il y a augmentation du nombre des niveaux accepteurs et des trous positifs. Cet accroissement du nombre des défauts permet la formation d'une couche chargée positivement qui compense la couche d'ions négatifs chimisorbés. La création de trous positifs n'étant pas accompagnée de l'établissement d'une barrière de potentiel, une chimisorption de ce type n'est limitée théoriquement, que par les phénomènes de polarisation superficielle et la chaleur de chimisorption varie relativement peu lorsque le taux de recouvrement augmente.

C - CONCLUSION.

Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement de la surface : interaction des molécules adsorbées, nature de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant, hétérogénéité de la surface. La connaissance de l'état énergétique des molécules chimisorbées devrait permettre de calculer, dans chaque cas, le taux de décroissance de la chaleur d'adsorption ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾. Mais, comme il est probable que différents effets se manifestent simultanément, le calcul de la chaleur d'adsorption, pour un taux de recouvrement donné, est très complexe. Enfin, l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut se faire suivant plusieurs mécanismes. Elle peut être soit directe soit indirecte après interaction avec une autre espèce superficielle déjà chimisorbée.

Depuis peu d'années, la microcalorimétrie permet l'étude des adsorptions complexes et des interactions à la surface du catalyseur. C'est en effet, la seule méthode pratique donnant accès à la mesure directe des chaleurs de chimisorption et d'interaction en phase adsorbée, ainsi qu'à leur variation avec l'état de la surface du solide. Enfin, cette technique apporte également des renseignements sur la nature des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant.

CHAPITRE I

APPAREILLAGE ET MATIÈRES PREMIÈRES

A - APPAREILLAGE.

1 - Introduction

La mesure des chaleurs différentielles d'adsorption exige la mise en présence dans un calorimètre d'une certaine quantité de catalyseur et de quantités minimales de gaz, ajoutées successivement. Les adsorptions sont poursuivies jusqu'à saturation de la surface. L'évaluation du volume adsorbé et de la chaleur dégagée permet de tracer la courbe de variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement.

Les quantités adsorbées et les chaleurs dégagées étant très faibles, pour chaque introduction de gaz, des phénomènes parasites risquent de perturber les expériences. Ces phénomènes, largement décrits, ont déjà été mentionnés. Les effets thermiques secondaires peuvent être, dans certains cas, aussi importants que les chaleurs d'adsorption mesurées. Il est donc nécessaire de les éliminer.

L'appareillage utilisé comporte un ensemble volumétrique permettant la mesure de faibles quantités de gaz et un microcalorimètre, à la fois très fidèle et très précis, car les chaleurs dégagées, tout en étant très faibles, sont produites pendant un intervalle de temps assez long.

2 - Microcalorimètre

a) Description :

Un calorimètre est essentiellement constitué par un récipient dans lequel se produisent les phénomènes thermiques

à mesurer. En général, ce récipient est placé dans une cavité dont la paroi est à température constante ou réglable à volonté. La paroi du récipient calorimétrique constitue l'enceinte interne et la paroi de la cavité, dans laquelle il est logé, l'enceinte externe.

Dans le cas du microcalorimètre Calvet, que nous utilisons (²⁹) (figure 3), la paroi interne est constituée par une douille A en argent, de faible épaisseur, recouverte extérieurement d'une très mince couche d'isolant électrique (mica de 0,01 mm d'épaisseur). Cette douille est entourée, sur toute sa surface, par les soudures de deux ensembles de thermocouples, appelés piles. Les fils B des thermocouples sont disposés de façon horizontale. Les soudures externes sont en contact avec la paroi interne du bloc calorimétrique, appelée enceinte externe C. L'ensemble enceinte interne-thermocouples-enceinte externe constitue un élément microcalorimétrique. Dans le microcalorimètre Calvet, ces éléments sont groupés, deux à deux, en opposition. Un des éléments sert uniquement de témoin. C'est dans l'autre élément, dit "laboratoire", qu'est produit l'effet thermique à étudier.

Les éléments calorimétriques (figure 4) sont logés dans des alvéoles tronconiques A, pratiquées dans un bloc métallique en aluminium B. Ils sont disposés symétriquement par rapport à un plan diamétral. Ce bloc est placé entre les bases de deux cônes C et C', de même métal, dont les sommets tronqués sont appliqués au centre des bases d'un cylindre métallique D, de forte épaisseur, entourant le bloc. Ce dernier cylindre est lui-même situé dans un thermostat à enceintes multiples aussi efficace que possible.

Le but d'un tel dispositif est de transformer les perturbations thermiques latérales, qui ne sont pas dirigées dans le plan de symétrie des deux éléments jumelés et auxquelles ces derniers sont sensibles, en perturbations verticales réparties entre les deux éléments. Une perturbation latérale est, d'abord, largement étalée par les enceintes multiples, diffusée dans le cylindre à paroi épaisse et conduite par les pointes des cônes métalliques, de façon symétrique, vers les éléments jumelés. Les piles de thermocouples des deux éléments calorimétriques étant montées en opposition, ces perturbations thermiques, réparties également entre les deux éléments, n'influent pas sur le galvanomètre.

Pour permettre un emploi plus aisé du microcalorimètre, les thermocouples sont reliés au galvanomètre par

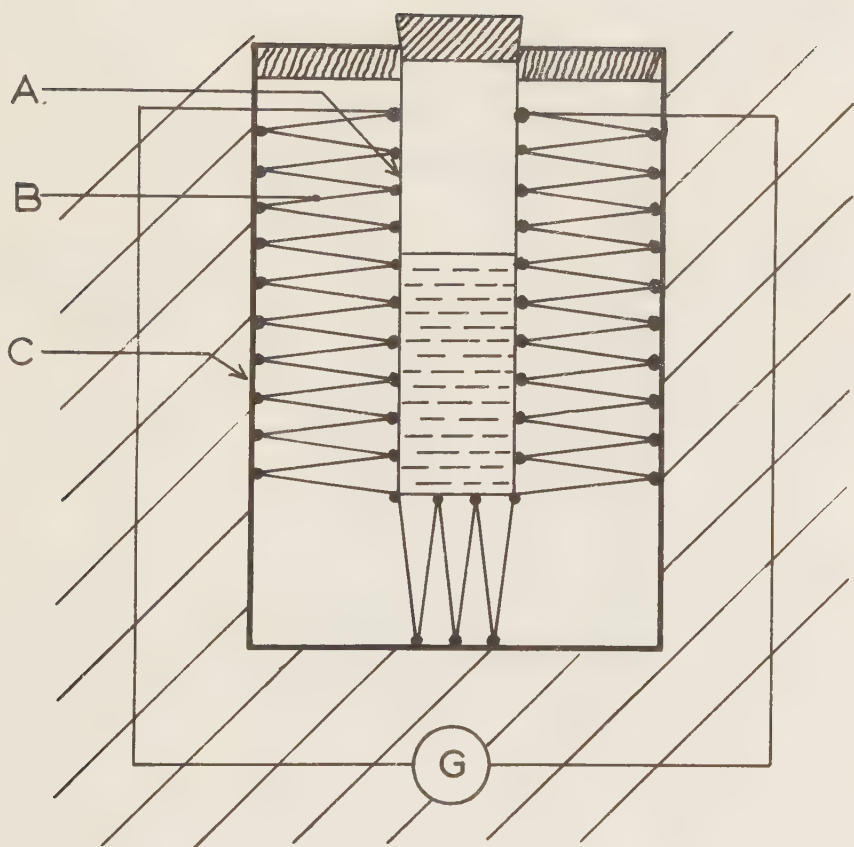


fig. 3

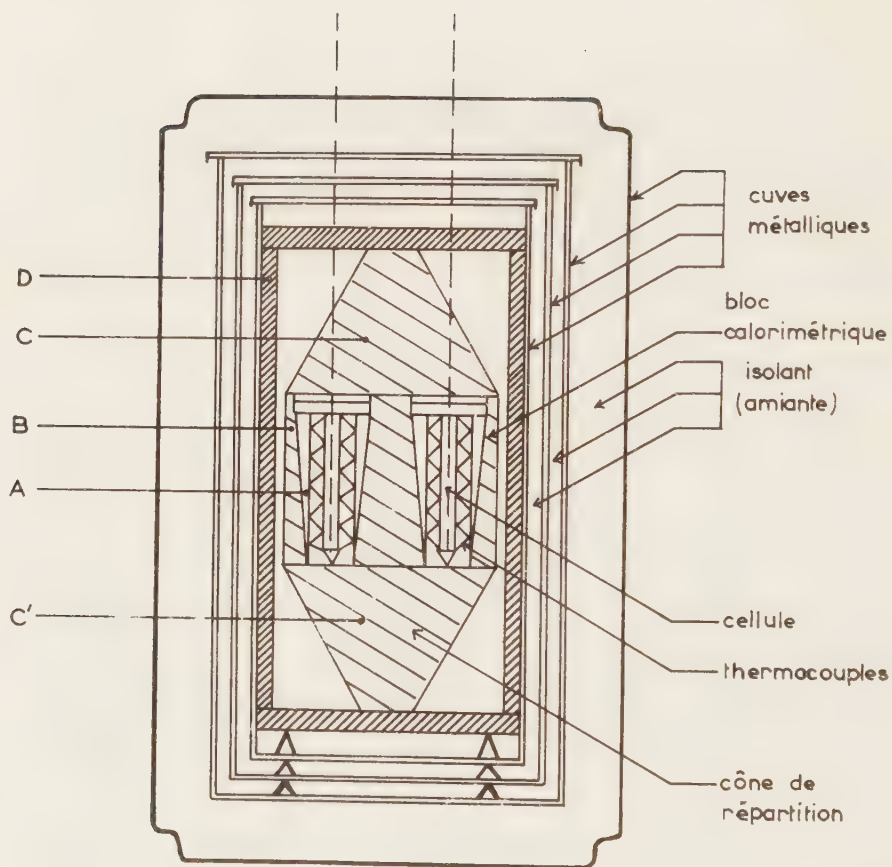


fig. 4

l'intermédiaire d'un contacteur, placé lui-même à l'intérieur du thermostat à enceintes multiples. Il permet de faire varier le nombre de couples utilisés pour les mesures, donc de modifier la sensibilité du microcalorimètre. De plus, les thermocouples qui ne sont pas employés pour la détection du flux calorifique produit, peuvent être reliés à un potentiomètre extérieur et ils servent à compenser, par effet Peltier, une partie de la chaleur dégagée dans le calorimètre. Ceci permet d'éviter un trop grand déséquilibre thermique, lorsque les chaleurs produites sont très importantes.

b) Théorie de l'appareil.

Dans le cas de phénomènes, qui ne mettent en jeu que des variations lentes de température, la théorie simplifiée que A. TIAN avait appliquée au microcalorimètre à un seul élément peut être encore utilisée (³⁰).

Dans le cas général, il suffit d'apporter certaines corrections aux courbes directement enregistrées pour les rendre aptes à être traitées, avec une bonne précision, par l'équation simple de A. TIAN.

1. - Equation de A. TIAN.

Elle est relative au cas idéal où tous les points de l'enceinte interne et de son contenu se trouvent, à chaque instant, à une même température T_i , variable au cours du temps. Cela revient à supposer que le contenu de l'enceinte interne a une conductibilité thermique infinie.

Une puissance calorifique W est produite dans la cellule d'un tel élément à l'instant t . Elle est, en partie, perdue sous forme d'un flux de chaleur φ qui sort de la cellule. Celui-ci est proportionnel à la différence de température $T_i - T_e = T$, entre les deux enceintes interne et externe. Soit :

$$\varphi = p(T_i - T_e) = pT \quad (1)$$

L'autre portion de l'effet thermique W sert à élever la température de l'enceinte interne de $dT_i = dT$ (en supposant constante la température T_e de l'enceinte externe). En désignant par μ la capacité calorifique du contenu de l'enceinte interne, la puissance ainsi dépensée est égale à $\mu dT/dt$. On a donc finalement :

$$W = pT + \mu dT/dt \quad (2)$$

Le galvanomètre, placé dans le circuit de la pile thermoélectrique détectrice, donne des déviations Δ proportionnelles à T, soit :

$$\Delta = gT \quad (3)$$

Cela suppose que l'inertie mécanique de l'équipage mobile du galvanomètre est négligeable et qu'il en est de même de la self-induction du circuit. En tenant compte de (3), l'équation (2) devient :

$$W = \frac{p}{g} \cdot \Delta + \frac{\mu}{g} \cdot \frac{d\Delta}{dt} \quad (4)$$

2. - Déséquilibre thermique et capacité calorifique apparente.

L'hypothèse de l'uniformité thermique de l'enceinte interne et de son contenu est évidemment approchée, car lorsqu'un flux de chaleur les traverse, il existe, en chaque point, un gradient de température, d'après la loi de conduction de la chaleur de FOURIER. Il y a donc, en réalité, une hétérogénéité de température dans l'enceinte interne lorsqu'elle contient une source de chaleur. C'est le déséquilibre thermique interne.

Toutefois, dans le cas de phénomènes lents, il est possible d'admettre que l'uniformité de température est réalisée, à condition de faire intervenir dans l'équation de A. TIAN, une capacité calorifique apparente supérieure à la capacité calorifique réelle.

En effet, lorsque la source de chaleur, qui produisait une puissance constante W, est supprimée, il apparaît par refroidissement de l'enceinte interne, non seulement la quantité de chaleur qui correspond au produit de la capacité calorifique réelle par la différence de température dT entre les deux enceintes, mais aussi une quantité de chaleur supplémentaire Q_i , due au fait que les différents points de l'enceinte interne ne sont pas à la température périphérique. Q_i peut être considérée comme étant la quantité de chaleur qui apparaîtrait, si la conductivité thermique de toutes les substances constituant l'enceinte interne devenait brusquement infinie. Q_i est la chaleur de déséquilibre interne. CALVET (³¹) a démontré que Q_i est proportionnelle à W.

$$Q_i = D_i \cdot W \quad (5)$$

La constante D_i est le coefficient de déséquilibre thermique interne. Elle a les dimensions d'un temps. On démontre

que la capacité calorifique apparente μ , répond à la formule :

$$\mu = c + D_i p \quad (6)$$

c étant la capacité calorifique réelle et D_i le coefficient de déséquilibre thermique. C'est cette valeur apparente qui doit figurer dans l'équation de A. TIAN, pour la rendre applicable au cas d'une cellule comportant un déséquilibre thermique interne.

Il faut, aussi, prendre en considération une chaleur de déséquilibre externe Q_e , qui se manifeste lorsque la chaleur s'accumule dans l'espace compris entre les deux enceintes. Q_e est aussi proportionnelle à W et :

$$Q_e = D_e . W \quad (7)$$

La chaleur totale de déséquilibre Q est donc égale à :

$$Q = Q_i + Q_e = D_i . W + D_e . W = (D_i + D_e)W = D . W \quad (8)$$

Elle est proportionnelle à W . D est le coefficient de déséquilibre thermique total.

3. - Emploi de l'appareil pour la mesure des quantités de chaleur produites dans un intervalle de temps dt .

Les corrections de déséquilibre thermique étant faites, l'équation (4) de A. TIAN est applicable sous sa forme intégrale. La quantité de chaleur $Q_t^{t'}$ produite entre deux instants t et t' est :

$$Q_t^{t'} = \int_t^{t'} W . dt = \int_t^{t'} \frac{p}{g} . \Delta . dt + \int_t^{t'} \frac{\mu}{g} . d\Delta \quad (9)$$

Dans le premier terme de l'expression (9), $\int_t^{t'} \Delta . dt$ représente l'aire A , comprise entre la courbe enregistrée et l'axe des temps pour les instants t et t' . Le deuxième terme contient la somme $\int_t^{t'} d\Delta$ qui représente la différence $\Delta' - \Delta$ des déviations galvanométriques entre les instants t et t' .

$$Q_t^{t'} = \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta) \quad (10)$$

C'est le second terme, $\frac{\mu}{g} (\Delta' - \Delta)$, relatif à la correction de la

capacité calorifique, qui est le plus difficile à déterminer. Mais il est facile de le rendre négligeable et même nul en ramenant la déviation du galvanomètre, à l'instant t' , à son point de départ à l'instant t , de façon que $\Delta' - \Delta = 0$.

Dans ces conditions, qui seront toujours réalisées lors de la mesure des chaleurs différentielles d'adsorption, l'évaluation de la chaleur produite dans la cellule se ramène, donc, à la mesure de l'aire A des courbes enregistrées. Cependant, lorsque la chaleur dégagée est importante et risque de perturber l'équilibre thermique de l'ensemble, un courant de valeur connue peut être envoyé dans les piles thermoélectriques, non utilisées comme piles détectrices, pour compenser, par effet Peltier, une partie de la chaleur, à l'endroit même où elle est développée. L'équation (10), généralisée, devient donc :

$$Q_t^{t'} = P + \frac{P}{g} A + \frac{P}{g} (\Delta' - \Delta) \quad (11)$$

P est la chaleur de compensation produite par effet Peltier.

c) Avantages du microcalorimètre Calvet pour la mesure des chaleurs différentielles d'adsorption.

Etant donné la grande inertie des microcalorimètres isothermes, la plupart des auteurs ont renoncé à leur emploi pour la mesure des chaleurs différentielles d'adsorption. Les calorimètres adiabatiques à thermocouples ont, par contre, été largement utilisés pour ces mesures. Or, ils présentent le grave inconvénient de fonctionner à température variable au cours de l'expérience.

Le microcalorimètre Calvet n'entre dans aucune des deux catégories précédentes. C'est le flux de chaleur qui passe d'une enceinte dans l'autre qui est évalué. Les variations de température du récipient calorimétrique sont très faibles : par exemple, inférieures à un dix millième de degré pour des déviations du galvanomètre de 10 à 20 cm (sensibilité : $5,385 \cdot 10^{-6}$ cal.sec. $^{-1}$ mm $^{-1}$). Cette constance de la température au cours des expériences est particulièrement souhaitable dans le cas des mesures de chaleurs différentielles d'adsorption car l'équilibre d'adsorption dépend de la température de l'adsorbant.

L'intégration quasi-totale du flux de chaleur sortant de la cellule, due au grand nombre de thermocouples utilisés (500 par élément microcalorimétrique), supprime la

difficulté, rencontrée par de nombreux auteurs, du mauvais transfert de chaleur entre la masse du solide et le thermomètre.

Enfin, la très grande stabilité du zéro expérimental du calorimètre, due à l'emploi d'un système différentiel ainsi qu'aux caractéristiques de l'enceinte externe, permet des mesures de très longue durée. Cette stabilité est indispensable pour la mesure des chaleurs différentielles d'adsorption puisque les introductions de faibles quantités de gaz doivent être répétées pendant une à deux semaines avant que la saturation de la surface soit complète.

d) Appareillage annexe.

1. - Galvanomètres : Pour la commodité de l'enregistrement, les galvanomètres ont été placés à l'extérieur du calorimètre. Comme ils doivent fonctionner à une température aussi constante que possible et n'être soumis à aucune influence électrique extérieure, ils sont protégés par des enveloppes métalliques épaisses, remplies de matériau isolant. La liaison entre les contacteurs, qui permettent le choix des sensibilités, et les galvanomètres, a été réalisée en fil de cuivre de 2 mm. Les fils de jonction sont eux-mêmes protégés par un tube de cuivre entouré de tresse d'amiante. L'ensemble galvanomètre-fils de liaison-calorimètre est parfaitement rigide.

La sensibilité est fonction, à la fois, du nombre de couples utilisés et des galvanomètres. Il est possible, en employant différents galvanomètres, de faire varier la sensibilité de façon assez considérable. Comme les phénomènes d'adsorption peuvent présenter des thermicités très variables, un inverseur extérieur est relié à deux galvanomètres : un galvanomètre KIPP de type MOLL (sensibilité : $1,2 \cdot 10^{-9}$ A/mm à la distance de 1 m) et un galvanomètre KIPP de type ZERNICKE (sensibilité : $0,35 \cdot 10^{-9}$ A/mm à la distance de 1 m). Le contacteur situé à l'intérieur du calorimètre groupe les piles de thermocouples suivant trois montages différents donc trois sensibilités et l'ensemble permet, par le choix du galvanomètre et le nombre de couples utilisés, de disposer de six sensibilités.

2. - Suiveurs de spot : Les déviations des galvanomètres sont enregistrées au moyen de suiveurs de spot SEFRAM. La distance, qui est maintenue rigoureusement constante, entre le miroir du galvanomètre et la cellule photoélectrique du suiveur, est d'environ 2 m. La vitesse de 3 cm/h a été choisie pour le déroulement du papier paraffiné d'enregistrement.

3. - Intégrateurs : Les suiveurs de spot ont été munis de potentiomètres linéaires qui, grâce à l'emploi de deux intégrateurs numériques SEFRAM, permettent l'intégration simultanée des courbes enregistrées. Cette intégration de l'aire des courbes donne, donc, une évaluation rapide de la chaleur produite dans l'élément microcalorimétrique.

4. - Pendule : La durée de l'intégration devant être connue avec précision, la mise en route et l'arrêt des intégrateurs sont repérés grâce à un régulateur BRILLIE dont la marche est assurée par un élément LATIMER-CLARK étalon. Le régulateur donne, également, des signaux horaires qui, grâce à des relais, sont inscrits sur le papier d'enregistrement des suiveurs de spot et qui permettent une vérification précise de son déroulement.

e) Étalonnages

Les étalonnages ont pour but de déterminer les constantes du microcalorimètre. Les principales constantes, qu'il est nécessaire de connaître, sont celles qui figurent dans l'équation fondamentale (4), contenant éventuellement, en plus, l'effet Peltier :

$$W = P + \frac{p}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \cdot \frac{d\Delta}{dt}$$

Le troisième terme est toujours annulé par le retour du spot du galvanomètre à sa position initiale. Seuls P et p/g doivent être déterminés.

1. - Mesure du rapport p/g (étalonnage en déviation) : Lorsqu'une puissance calorifique constante W est produite dans la cellule-laboratoire, sans emploi d'effet compensateur (si P = 0), une déviation Δ du spot du galvanomètre est observée. Elle est bien stable quand le régime permanent est établi (c'est-à-dire lorsque $d\Delta/dt = 0$). L'équation fondamentale se réduit alors à :

$$W = \frac{p}{g} \Delta \quad \text{ou} \quad \frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}$$

Le rapport p/g représente, donc, la puissance calorifique qu'il faut produire d'une manière continue pour maintenir une déviation d'un millimètre. Pour la déterminer, il est utile d'enregistrer les déviations du spot du galvanomètre, en fonction du temps (figure 5). Le zéro expérimental est représenté par la

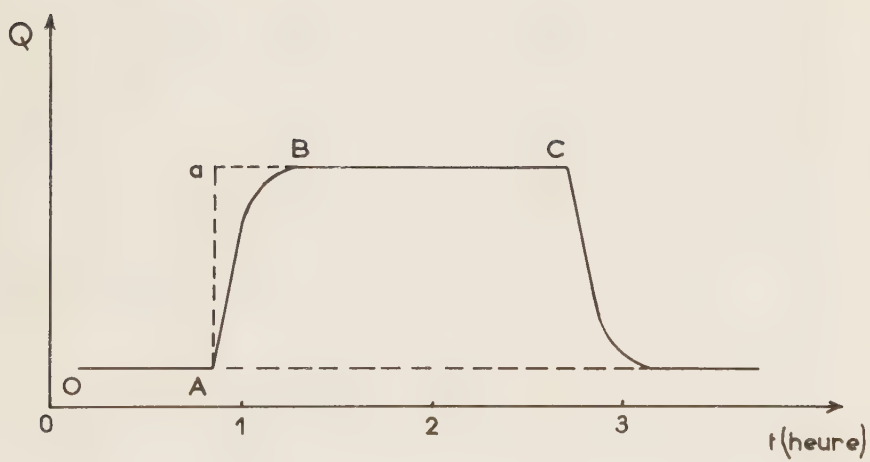


fig. 5

droite OA, puis la puissance calorifique constante est produite par effet Joule. La courbe ABC, décrite alors, tend à devenir parallèle à l'axe représentant le zéro expérimental (axe des temps). La déviation constante Δ est Aa.

L'effet Joule fournit très commodément la puissance calorifique W parce qu'il est aisément réglable. Mais il présente, cependant, certains inconvénients. Les fils de connexion qui relient la résistance chauffante, placée dans la cellule-laboratoire, à la portion du circuit située à l'extérieur du calorimètre constituent une voie de fuites thermiques, qui sont, elles-mêmes, des fonctions croissantes du gradient de température s'établissant entre la résistance et l'extérieur.

Afin d'éliminer de façon aussi complète que possible ces causes d'erreur, la résistance employée (526 ohms) est constituée de la manière suivante. Le fil résistant est en manganine émaillée ($R = 165$ ohms/m). Il est placé dans un petit tube de verre fin ($\varnothing = 3$ mm), rempli d'huile de paraffine. Ce tube est plongé dans la cellule de verre fin soufflé qui entre, à frottement doux, dans la douille d'argent de l'élément microcalorimétrique. Cette cellule est remplie de 10 cm^3 d'eau. La liaison électrique, vers l'extérieur du calorimètre, est assurée :

a - entre la manganine et l'extérieur de l'élément microcalorimétrique, par deux fils de cuivre de 0,05 mm, traversant les bouchons de liège paraffiné, obturant le tube de verre fin et la cellule de verre.

b - de l'extérieur de l'élément microcalorimétrique à l'extérieur du calorimètre, par du fil de cuivre de 1,2 mm isolé.

L'emploi du fil de cuivre fin permet de diminuer les pertes calorifiques par conduction entre l'élément microcalorimétrique et l'extérieur du calorimètre. La résistance du gros fil de cuivre étant très faible, la plus grande partie de l'effet Joule est produite dans la cellule.

Cet étalonnage a donné les résultats suivants :

Galvanomètre MOLL : petite sensibilité :
 $p/g = 5,385 \cdot 10^{-6} \text{ cal. sec.}^{-1} \text{ mm}^{-1}$
moyenne sensibilité :
 $p/g = 2,367 \cdot 10^{-6} \text{ cal. sec.}^{-1} \text{ mm}^{-1}$
grande sensibilité :
 $p/g = 1,992 \cdot 10^{-6} \text{ cal. sec.}^{-1} \text{ mm}^{-1}$

Galvanomètre ZERNICKE : petite sensibilité :
 $p/g = 1,139.10^{-6} \text{ cal. sec}^{-1} . \text{mm}^{-1}$
 moyenne sensibilité :
 $p/g = 0,778.10^{-6} \text{ cal. sec}^{-1} . \text{mm}^{-1}$
 grande sensibilité :
 $p/g = 0,650.10^{-6} \text{ cal. sec}^{-1} . \text{mm}^{-1}$

2. - Mesure de P (effet Peltier) : La puissance calorifique P absorbée par effet Peltier, aux soudures refroidies, est proportionnelle à l'intensité i du courant et au nombre n de couples constituant la pile. Pour un courant i , très faible, $P_0 = \Pi . ni$. Mais il faut tenir compte de l'effet Joule qui se superpose à l'effet Peltier (²⁹). La valeur corrigée de P, valable pour les courants plus intenses est :

$$P = \Pi . ni (1 - i/I)$$

I représente le courant pour lequel la chaleur, provenant de l'effet Joule, qui est conduite aux soudures, compense exactement l'effet Peltier.

Il est possible d'évaluer expérimentalement la constante de la façon suivante :

On envoie simultanément : a) un courant i' dans la résistance R employée pour l'étalonnage en déviation,

b) un autre courant i , dans la pile de thermocouples à étudier, en vue de l'effet Peltier, le sens du courant étant celui qui produit le refroidissement de la cellule. Lorsque le spot du galvanomètre est revenu au zéro, l'équation suivante est vérifiée :

$$Ri'^2 = P = \Pi . ni (1 - i/I)$$

La valeur de Π serait connue si I était évalué. Pour cela, il suffit de recommencer cet étalonnage pour différentes valeurs de i et i' . L'extrapolation à l'origine de la droite représentant l'équation précédente, c'est-à-dire :

$$Ri'^2/i = \Pi . n (1 - i/I) \text{ donne la valeur de } I$$

Suivant les différentes sensibilités, un déplacement de 1 mm est obtenu pour les valeurs du courant Peltier

Galvanomètre MOLL : petite sensibilité $0,645 \cdot 10^{-5} \text{ A/mm}^{-1}$
 moyenne sensibilité $0,495 \cdot 10^{-5} \text{ A/mm}^{-1}$

petite sensibilité	$2,10 \cdot 10^{-6}$	A/mm^{-1}
moyenne sensibilité	$1,06 \cdot 10^{-6}$	A/mm^{-1}

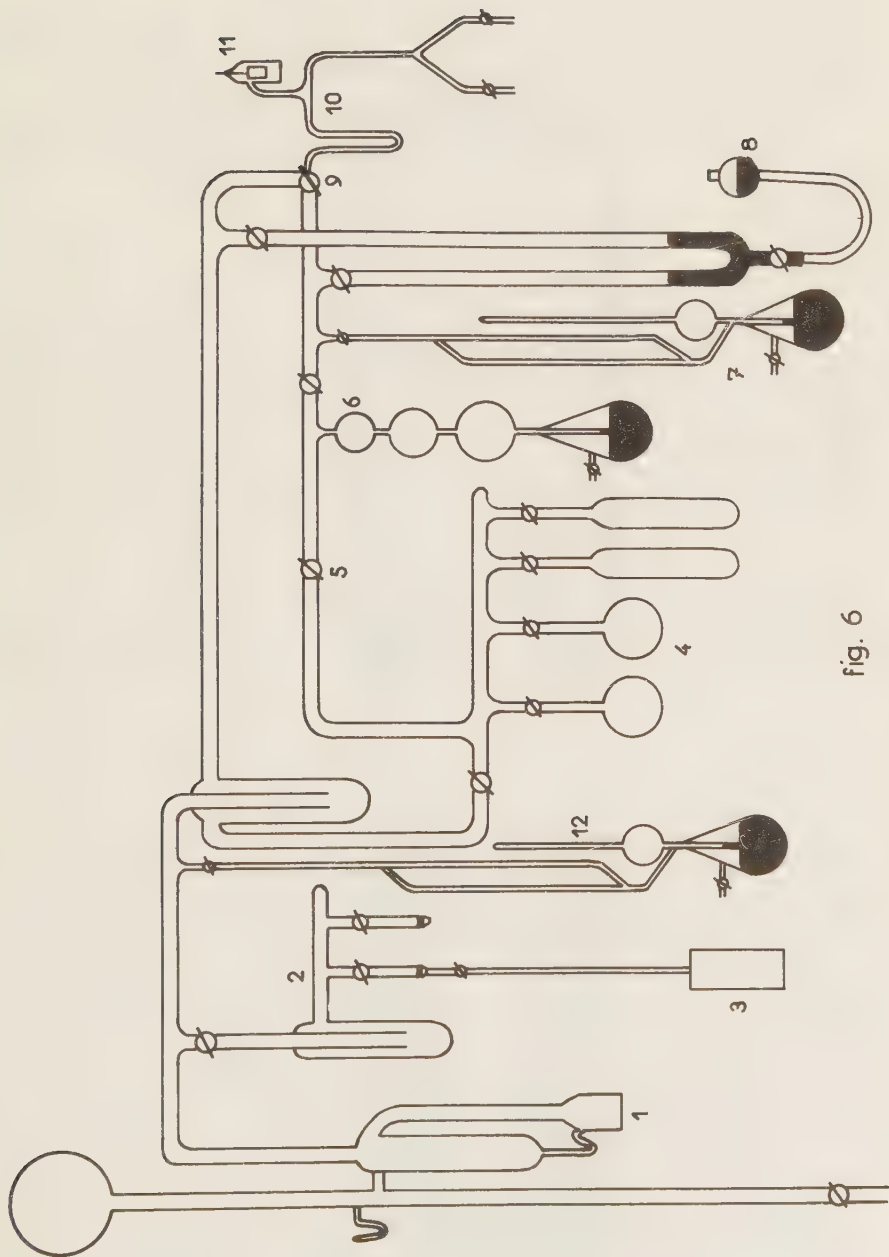
3. - Etalonnage des intégrateurs : Le coefficient de proportionnalité entre le nombre donné par l'intégrateur et l'aire de la surface intégrée, exprimée en mm^2 , a été calculé. Il est de 1,195 pour l'intégrateur correspondant au galvanomètre Zernicke et de 1,186 pour l'intégrateur correspondant au galvanomètre Moll. La linéarité des potentiomètres a été vérifiée. L'erreur commise par suite des défauts du potentiomètre est inférieure à 2 %, dans le cas de surfaces moyennes.

3- Appareillage volumétrique.

Il est formé de deux parties distinctes, reliées entre elles par des rodages sphériques :

b) Les cellules qui contiennent l'oxyde de nickel et qui se trouvent dans le microcalorimètre au contact des piles de thermocouples.

fig. 6



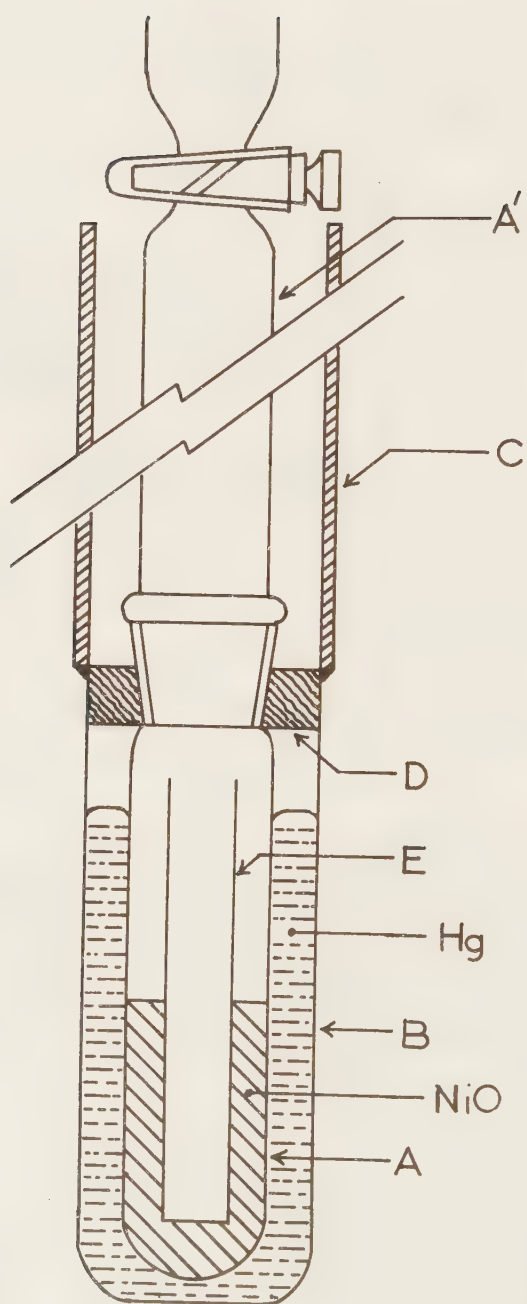


fig. 7

a) Description de l'appareil volumétrique (figure 6) :

Un système de pompage, constitué par une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure 1 permet de réaliser le vide poussé désiré. Le contrôle de la pression résiduelle est effectué au moyen d'une jauge de McLeod 12 de précision moyenne (diamètre du capillaire 0,575 mm) et d'une jauge à ionisation 11 (jauge E.J. 1011). Des pièges à azote liquide arrêtent les vapeurs de mercure.

L'appareillage se compose ensuite de deux parties :

1. - une rampe pour l'introduction des gaz : celle-ci comporte des réserves de gaz 4, une burette à gaz à trois boules 6 dont les volumes sont respectivement de 48,918 ml ($\pm 0,014$), 109,439 ml ($\pm 0,027$) et 143,349 ml ($\pm 0,012$), une jauge de McLeod de précision 7 (volume de la boule 470,375 ml, diamètre du tube de compression 4,98 mm) et un manomètre à mercure 8. L'ensemble est relié, par le robinet 9, d'une part, à la pompe de diffusion de mercure et, d'autre part, aux cellules d'adsorption placées dans le microcalorimètre.

2. - une enceinte 2 destinée à la préparation de l'oxyde de nickel par déshydratation thermique de l'hydroxyde, sous vide. Un four 3 permet d'obtenir la température nécessaire à cette opération.

b) Cellules d'adsorption (figure 7) :

1. - L'oxyde de nickel est placé dans le tube A qui se prolonge vers l'extérieur par le tube A'. Ce tube A' est relié au moyen de rodages sphériques au reste de l'appareillage volumétrique. L'oxyde de nickel est conservé sous vide ou sous une pression faible de gaz réactif. Il doit pouvoir transmettre, le plus complètement possible, l'énergie dont il est le siège, aux éléments sensibles du calorimètre. Pour cette raison, le tube A est en verre fin soufflé. Il résiste cependant à la pression extérieure lorsque le vide est réalisé à l'intérieur aussi bien à température ambiante qu'à 200°C. Le tube A, qui contient l'oxyde de nickel et un cylindre de toile de platine E, est placé dans une ampoule B, en verre fin ou en acier inoxydable (épaisseur des parois 0,2 mm), dont le diamètre extérieur correspond exactement au diamètre intérieur de la douille en argent de l'élément microcalorimétrique. Une quantité convenable de mercure assure le contact thermique entre le tube A et l'ampoule B.

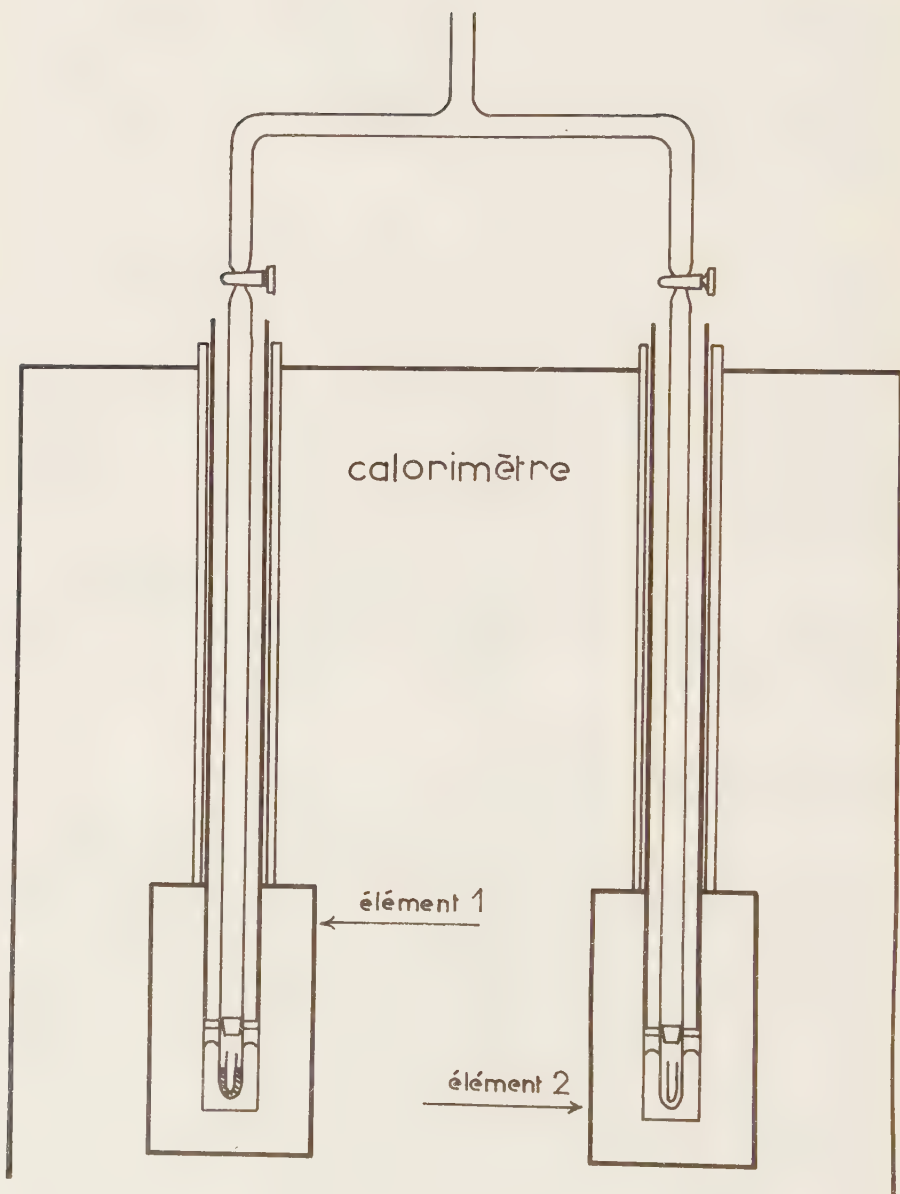


fig. 8

L'ampoule B est prolongée vers son extrémité supérieure par un tube de bakélite C et les fuites thermiques sont éliminées par du liège D. Comme la pression, dans le tube A', est toujours très faible, les pertes calorifiques, provoquées par la conduction thermique du gaz, sont négligées. Cependant, ces pertes expliquent la faible dérive du zéro expérimental, observée vers la fin du recouvrement de la surface de l'oxyde de nickel. Ce phénomène se produit lors de l'adsorption de tous les gaz utilisés mais son influence peut être négligée. Pour une manipulation dont la durée est de deux semaines, la dérive entre le zéro initial et le zéro final est de 1 à 2 mm.

2. - L'introduction des gaz sur l'oxyde de nickel ou la mise sous vide du catalyseur produisent des effets thermiques très importants de compression et de détente. Pour éviter les corrections nombreuses et délicates, dues à ces phénomènes, la rampe à gaz est reliée, non pas à un seul ensemble tube A - ampoule B, mais à deux ensembles symétriques, l'un des deux seulement renfermant de l'oxyde de nickel (figure 8).

Les éléments microcalorimétriques étant reliés, deux à deux, de façon différentielle, un effet thermique identique, dans les deux cellules ne produit aucune déflexion du spot du galvanomètre. Il est ainsi possible de s'affranchir des effets purement physiques, provoqués par les évacuations et les introductions de gaz. L'absence de ces effets a, d'ailleurs, été vérifiée par des expériences préalables. La détente brutale d'un gaz sous une pression de 30 cm, pression qui n'est jamais atteinte lors des mesures de chaleurs différentielles d'adsorption, se traduit par un pic très aigu de 4 à 6 mm. Le retour au zéro est très rapide (2 à 4 minutes) et permettrait, si besoin était, de distinguer ce phénomène de l'adsorption elle-même. Il faut remarquer, toutefois, que la symétrie des deux cellules n'étant jamais rigoureusement réalisée, ne serait-ce que par la présence, dans une seule des cellules, d'une petite quantité d'oxyde de nickel, le zéro expérimental, bien que très stable, ne coïncide jamais exactement avec le zéro du galvanomètre laissé en cadre ouvert.

3. - Enfin, comme le diamètre du tube A est de 5 mm, une quantité de 500 mg d'oxyde de nickel forme une couche assez épaisse (4 à 5 mm). Pour que les gaz atteignent, en même temps, toutes les portions de l'oxyde et afin d'éviter ainsi des effets de diffusion qui risqueraient de masquer d'autres phénomènes, un cylindre E (figure 7) en toile de platine, obturé à une

extrémité, est placé dans le tube A. L'oxyde de nickel est réparti dans l'espace annulaire entre le tube et la toile de platine. L'épaisseur de la couche étant ainsi diminuée, il y a un meilleur contact entre les gaz et le solide. Un deuxième cylindre de masse identique est placé dans la cellule-témoin, pour la rendre semblable à la cellule-laboratoire. Deux expériences d'adsorption d'oxygène, sur des quantités très différentes d'oxyde de nickel, ont ainsi donné des résultats identiques, tant pour la valeur de la chaleur d'adsorption extrapolée au taux de recouvrement nul ($\theta = 0$) que pour la forme générale de la courbe de décroissance de la chaleur d'adsorption avec l'accroissement du taux de recouvrement.

Les quantités de chaleur, mesurées lors de chaque adsorption, sont très faibles (de l'ordre de 0,1 à 0,5 cal). Tous les phénomènes perturbateurs, comme les frottements des cellules contre les douilles d'argent des éléments microcalorimétriques, les vibrations transmises par l'appareillage volumétrique au tube A, doivent être soigneusement éliminés. Les galvanomètres, les suiveurs de spot et le calorimètre formant un ensemble rigide, tout l'appareil a été placé sur un support constitué par des poutres métalliques rigides. Pour éliminer les vibrations transmises par le sol, ce support est posé sur des blocs de caoutchouc.

c) Etalonnages :

Les quantités de gaz introduites dans la rampe à volume constant, ou adsorbées par le solide, sont évaluées par des mesures de pression. Il faut donc que le volume de la rampe, maintenu constant, soit connu. Les volumes des différentes parties ont été évalués au moyen d'hélium. Pour cela, une quantité convenable de gaz est introduite dans une partie de la rampe. Sa pression est mesurée au manomètre à mercure au moyen d'un cathétomètre. En laissant le mercure remonter dans une boule de la burette à gaz, on produit une diminution du volume occupé par le gaz. Cette diminution est connue, car les boules de la burette à gaz ont été étalonnées par pesée de mercure. La nouvelle pression est lue au cathétomètre et l'application de l'équation des gaz parfaits fournit le volume cherché.

Comme l'oxyde de nickel doit être protégé des vapeurs de mercure, l'étalonnage du volume de la rampe a été réalisé alors que le piège était immergé dans l'azote liquide. Une variation de plus de 6 cm du niveau de l'azote provoque une variation mesurable de la pression. Il importe donc, au cours des adsorptions, de maintenir ce niveau constant.

Ces conditions étant réalisées, les volumes déterminés sont les suivants (figure 9) :

Volume de la rampe jusqu'au robinet 3 :	$1018 \text{ cm}^3 + 2 \text{ cm}^3$
Volume total de la rampe et des cellules :	$1662 \text{ cm}^3 + 4 \text{ cm}^3$
Volume de la burette à gaz (pesée de mercure) :	$301,71 \text{ cm}^3$
Volume de la jauge de McLeod :	$564 \text{ cm}^3 + 2 \text{ cm}^3$

La précision recherchée pour les mesures des quantités adsorbées a nécessité l'emploi d'une salle isotherme. Dans une pièce à température non contrôlée, les variations de température, au cours d'une journée, peuvent être estimées à 5°C. Cette variation introduit, sur les volumes, des erreurs bien supérieures à celles amenées par les mesures au manomètre. En effet,

$$\text{si } p = \text{cte}, V = V_0 (1 + \alpha T) ; dV = V_0 \cdot \alpha \cdot dT$$

$$\text{si } dT = 5^\circ\text{C} \text{ et } V_0 = 10^3 \text{ cm}^3, dV \approx 20 \text{ cm}^3$$

Par suite, si les volumes sont maintenus constants, les erreurs sur les pressions seront, elles-aussi, très importantes.

Pour éviter des corrections dans la mesure des quantités adsorbées, pour éviter, également, que les variations de température ne produisent des variations de pression qui se traduiraient par une instabilité du zéro expérimental du micro-calorimètre, tout l'appareil a été placé dans une pièce isotherme. La constance de la température à 21°C est réalisée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$, dans toute la salle, au moyen d'un appareil de conditionnement d'air AIRWELL.

4. - Mode expérimental

L'hydroxyde de nickel se déshydrate à 200°C pour donner l'oxyde de nickel (³²). Cette réaction est effectuée dans le tube A (figure 7), qui est placé sur la rampe à désorption. Elle se poursuit pendant une douzaine d'heures jusqu'à l'obtention d'une pression résiduelle de 10^{-6} mm Hg.

Après refroidissement, le tube A, maintenu sous vide, est placé, ainsi que le tube A témoin, dans le calorimètre. Ils sont alors reliés à l'appareillage volumétrique. (figure 9). Lorsque la pression résiduelle, mesurée à la jauge d'ionisation, est, au plus, dans tout l'appareil, de 10^{-6} mm Hg,

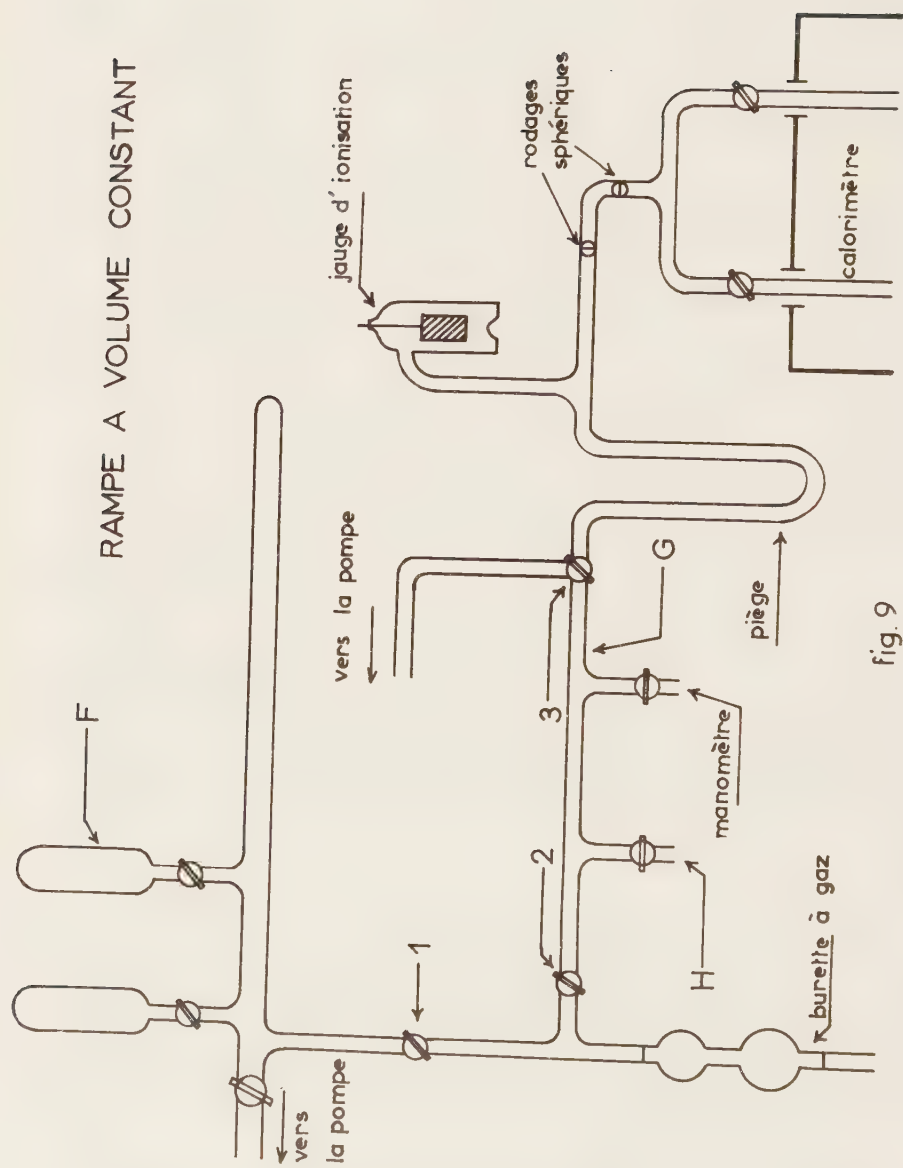


fig. 9

une première fraction de gaz réactif est introduite, sous une pression de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. Ce gaz stocké dans la bouteille F est détendu dans la rampe, le robinet 1 étant fermé. Ensuite, la burette à gaz est remplie de mercure jusqu'au trait de repère supérieur, le robinet 2 étant fermé. En ouvrant le robinet 1 et en laissant descendre le mercure de la burette à gaz de 1 mm environ, une faible quantité de gaz est introduite dans la rampe à volume constant G. Le robinet 1 est alors fermé, le robinet 2 ouvert, le robinet 3 étant resté fermé pendant toutes ces opérations. Le mercure de la burette est ramené au trait inférieur. La pression de gaz dans la rampe à volume constant G est mesurée avec la jauge de McLeod H. Il est ainsi possible d'introduire des quantités de gaz suffisamment faibles pour que la pression n'augmente, dans la rampe G, que jusqu'à 10^{-4} mm Hg seulement.

Le gaz est alors détendu à travers le robinet 3 et arrive en contact avec l'oxyde de nickel. Un effet thermique se produit et il est enregistré. Le zéro expérimental du galvanomètre a été enregistré, au préalable, pendant au moins une heure. Lorsque le spot revient au zéro initial, une seconde lecture, à la jauge de McLeod, donne la pression résiduelle qui permet de calculer la quantité de gaz adsorbé ou ayant réagi. Une nouvelle introduction de gaz, faite en suivant un processus identique, a pour effet d'augmenter la quantité adsorbée par le solide. Comme les adsorptions ou les réactions sont plus ou moins rapides, chaque introduction de gaz exige un enregistrement de 4 à 24 heures.

Les quantités de gaz introduites sont alors converties en cm^3 NTP par gramme d'oxyde de nickel et fournissent les abscisses des courbes différentielles.

Les courbes chaleur-temps, obtenues à l'aide des suiveurs de spot, ont été intégrées pendant leur enregistrement par les intégrateurs numériques. Les chaleurs sont ramenées à une mole de gaz adsorbé. Ces valeurs sont portées sur les ordonnées des courbes différentielles.

5. - Précision des mesures.

La précision des mesures des quantités de gaz adsorbé dépend de la jauge de McLeod employée.

L'évaluation des quantités de chaleur dépend de la précision de l'enregistrement et de l'intégration des courbes

chaleur-temps obtenues.

a) Précision de la jauge de McLeod :

Si $\underline{V}$ est le volume de la boule et du tube de compression, $\underline{a}$ le diamètre du tube de compression, $\underline{h}$ la dénivellation du mercure dans les deux branches et $\underline{l}$ la longueur du tube de compression non rempli de mercure, la pression à mesurer p est obtenue par la formule :

$$pV = (h + p) a.l$$

En général, p est négligeable devant h , donc :

$$pV = h.a.l \quad \text{ou} \quad p = \frac{h.a.l}{V}$$

Par suite :

$$p + dp = \frac{a}{V} (h + \epsilon) (1 + \epsilon)$$

ϵ étant l'erreur commise sur les mesures de longueur. Ou encore, en négligeant les termes du second ordre :

$$dp = \frac{a}{V} (h + l) \epsilon$$

La précision de la jauge de McLeod est donc maximale lorsque $h = l$, c'est-à-dire lorsque le mercure, dans le tube de niveau soumis à la pression p , est amené au sommet du tube de compression surmontant la boule.

Dans notre cas : $a = 4,98$ mm, $V = 470.375$ mm³,
 $l = h = 200$ mm dans le cas limite.

L'erreur ϵ , commise sur la lecture du niveau du mercure est égale à 0,02 mm car il faut deux lectures à l'aide d'un cathétomètre donnant une précision de 0,01 mm.

Par suite :

$$dp = \frac{4,98}{470.375} (400) 0,02 \approx 10^{-4} \text{ mm Hg}$$

dans le cas limite.

Cette valeur, qui sera employée dans la suite du calcul, est une limite supérieure de l'erreur possible dans ces mesures.

b) Précision sur la mesure des quantités adsorbées :

Soit : v le volume de la rampe du robinet 1 au robinet 3
(figure 9)

V le volume total

p_1 la pression initiale

P_2 la pression finale.

Si p_1 est la pression initiale lue à la jauge de McLeod, la pression initiale P_1 , obtenue après détente à travers le robinet 3 est :

$$P_1 = p_1 \cdot \frac{v}{V}$$

La pression finale est lue directement. La diminution de pression est :

$$\Delta P = P_1 - P_2 \quad \text{ou} \quad \Delta P = p_1 \cdot \frac{v}{V} - P_2$$

Le volume adsorbé $v_{(ads)}$, ramené à la pression atmosphérique normale, est :

$$\Delta P \cdot V = p_{at} \cdot v_{(ads)} \quad v_{(ads)} = \frac{\Delta P \cdot V}{p_{at}}$$

$$\text{donc : } v_{(ads)} = \frac{1}{p_{at}} \cdot V \left(p_1 \frac{v}{V} - P_2 \right) \quad \text{ou} \quad v_{(ads)} = \frac{1}{p_{at}} (p_1 v - P_2 V)$$

$$\text{par suite : } dv_{(ads)} = \frac{1}{p_{at}} (v dp_1 + p_1 dv - V dP_2 - P_2 dV)$$

Les erreurs commises sur la mesure des volumes ont été évaluées lors de l'étalonnage des volumes. Les erreurs commises sur la mesure des pressions sont celles amenées par les lectures à la jauge de McLeod.

$$\begin{aligned} \text{Par suite : } \quad v &= 1018 \text{ cm}^3 & dv &= 2 \text{ cm}^3 \\ V &= 1662 \text{ cm}^3 & dV &= 4 \text{ cm}^3 \\ p_1 &= 10^{-2} \text{ cm} & dp_1 &= 10^{-5} \text{ cm} \\ P_2 &= 10^{-2} \text{ cm} & dP_2 &= 10^{-5} \text{ cm} \\ p_{at} &= 76 \text{ cm} \end{aligned}$$

Ces valeurs sont celles du cas limite. L'erreur maximale, commise pendant une adsorption, sur la quantité de gaz adsorbé par le solide, est donc :

$$dv_{(ads)} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 = 0,3 \text{ mm}^3$$

Cette erreur est celle qu'il est possible d'admettre pour l'adsorption d'une faible quantité de gaz. Comme les admissions de gaz sont renouvelées jusqu'à saturation de la

surface, les erreurs sont cumulatives et par suite :

$$dv_1(\text{ ads }) = 0,3 \text{ mm}^3$$

$$dv_2(\text{ ads }) = 0,6 \text{ mm}^3$$

$$dv_n(\text{ ads }) = n.0,3 \text{ mm}^3$$

c) Précision sur la mesure des chaleurs d'adsorption :

La chaleur dégagée par l'adsorption d'une quantité faible et connue de gaz réactif est portée en ordonnée, après avoir été ramenée à la chaleur qu'aurait produite, dans les mêmes conditions, l'adsorption d'une mole de gaz.

$$\text{Donc : } Q = \frac{S.22,4.10^6 \text{ mm}^3}{v(\text{ ads })}$$

S étant l'aire de la courbe chaleur-temps, exprimée en calories :

$$dQ = \frac{dS.22,4.10^6}{v(\text{ ads })} - \frac{S.22,4.10^6}{v(\text{ ads })^2} dv(\text{ ads })$$

S a une valeur moyenne de 0,1 cal ; $v(\text{ ads })$ est de l'ordre de $20 \text{ mm}^3/\text{g}$. $dS/S = 3 \%$ avec les intégrateurs à potentiomètres linéaires employés. Donc $dS = 3.10^{-3} \text{ cal}$, $dv(\text{ ads })$ est déjà connue.

$$\text{Par suite : } dQ = 9.10^2 \text{ cal} \approx 1 \text{ kcal}$$

Contrairement aux erreurs commises sur les quantités adsorbées, l'erreur sur l'évaluation de la chaleur produite est à peu près constante pendant toutes les adsorptions successives.

Ces calculs donnent l'erreur théorique maximale commise pendant les adsorptions. Pourtant, l'imprécision sur les résultats est souvent un peu plus grande. En effet, par suite de la durée assez importante des expériences (une à deux semaines), différentes autres causes de perturbations peuvent apparaître.

Des vibrations accidentelles sont parfois transmises à l'appareil. Elles modifient la forme des courbes chaleur-temps. Des arrêts imprévisibles soit de la circulation d'eau de refroidissement soit du courant électrique peuvent se

produire. Les résultats de l'adsorption en cours sont alors connus avec une très mauvaise précision. Le niveau de l'azote liquide, dans les pièges, ne peut être maintenu rigoureusement constant. Il y a donc, pendant l'adsorption, des variations de pression qui se traduisent par de légères fluctuations de la courbe chaleur-temps enregistrée par les suiveurs de spot. Enfin, la limite inférieure d'intégration (seuil d'intégration) varie dans le temps, pour les intégrateurs employés. Bien qu'elle soit vérifiée avant chaque expérience, elle ne reste pas rigoureusement constante pendant l'adsorption.

L'importance de ces perturbations reste néanmoins assez faible. Les écarts supérieurs à l'erreur théorique, qui se manifestent parfois pour deux adsorptions successives, doivent être dus à ces phénomènes perturbateurs.

d) Présentation des courbes

Il n'est pas possible d'attribuer la chaleur, déterminée pendant l'adsorption d'une fraction quelconque, au taux de recouvrement atteint à la fin de cette adsorption. En effet, la chaleur obtenue correspond à la valeur moyenne de la chaleur pour la fraction de recouvrement considérée. Pour cette raison, les courbes représentant la variation de la chaleur avec le taux de recouvrement de la surface, ou avec les quantités adsorbées, sont constituées par une suite de paliers. La largeur de chacun indique la quantité Δv de gaz fixé par la surface, pendant l'expérience, ou la variation du taux de recouvrement $\Delta \theta$. La hauteur représente la chaleur moyenne obtenue pour l'adsorption de cette fraction.

B - MATIERES PREMIERES.

1. - Oxyde de nickel

L'oxyde de nickel, jaune vert, est obtenu par dissociation thermique sous vide ($p = 10^{-6}$ mm Hg) de l'hydroxyde de nickel. L'hydroxyde pur est préparé à partir du complexe ammoniacal soluble, obtenu par addition d'un excès d'ammoniaque à une solution de nitrate de nickel. L'hydroxyde de nickel est précipité par entraînement de l'ammoniac, de la solution, par la vapeur d'eau (³²). Le chauffage à 200°C, sous pression réduite,

conduit à un oxyde de nickel de composition : NiO , 0,16 H_2O (³³) (³⁴). L'hydroxyde résiduel se trouve à l'intérieur des particules d'oxyde (³⁴). La surface spécifique, mesurée par adsorption de krypton à 78°K est de 107 m²/g.

Cette méthode de préparation, à température modérée, présente l'avantage de fournir un solide actif, n'ayant pas subi de frittage et exempt de toute recristallisation, donc, doué d'un maximum d'activité superficielle (³⁵). De plus, le vide poussé réalisé au-dessus de l'oxyde, pendant sa préparation, permet de maintenir la pression des produits de dissociation à une valeur très faible (effet de supersaturation). L'activité de l'oxyde obtenu est plus grande (³⁶).

L'oxyde de nickel, engendré à partir de l'hydroxyde, à 200°C, sous vide poussé, est de couleur jaune-vert. Contrairement aux oxydes de nickel noirs ou gris foncés préparés par dissociation, à l'air, d'un sel (³⁷) ou de l'hydroxyde de ce métal, il ne contient pas d'excès d'oxygène. Il est isolant électrique et non semi-conducteur de type p. Toute chimisorption d'un réactif, qui amène une modification de la conductivité électrique, est donc provoquée par un transfert électronique entre l'adsorbat et l'adsorbant.

2. - Réactifs gazeux

Tous les gaz employés : oxygène, gaz carbonique, oxyde de carbone, ont été fournis par l'AIR LIQUIDE, avec la mention "spectroscopiquement pur".

CHAPITRE II

ADSORPTION DES GAZ PURS PAR L'OXYDE DE NICKEL

A - INTRODUCTION

La surface du catalyseur doit intervenir dans le mécanisme de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone. En effet, la chimisorption par le catalyseur des différentes espèces gazeuses présentes conduit à des individualités nouvelles qui participent aux étapes de la réaction d'oxydation. Leur nature dépend de celle du gaz et des liaisons susceptibles de se former entre le gaz et la surface. Certaines adsorptions peuvent également modifier de façon permanente la surface du catalyseur et inhiber ou transformer son action.

La mesure des chaleurs de chimisorption des gaz purs, réactifs ou produit de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, permet de connaître l'énergie des liaisons existant entre les espèces chimisorbées et le solide. Ces énergies et la forme de la courbe de variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement apportent des précisions sur le type de liaison existant entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la nature de l'individualité chimisorbée.

Des adsorptions successives d'un même gaz, séparées par des régénérations du catalyseur, montrent si la chimisorption transforme la structure superficielle de l'oxyde, ce qui risque de modifier son activité catalytique. Après l'adsorption d'un certain nombre d'incréments de volume de gaz, l'oxyde de nickel est remis sous vide ($p = 10^{-6}$ mm Hg), à la température de l'adsorption (30°C), puis à 200°C, pendant 12 heures.

Comme de nombreux facteurs, discutés antérieurement, entraînent la décroissance de la chaleur d'adsorption, lorsque la quantité de gaz adsorbé croît, seule la valeur numérique de la chaleur, obtenue par extrapolation de la courbe jusqu'au taux de recouvrement nul ($\theta = 0$), est considérée comme significative. Une deuxième valeur, correspondant approximativement à la moitié du taux de recouvrement maximal atteint pour le gaz considéré ($\frac{1}{2} \theta_M$), permet d'évaluer la décroissance de la chaleur d'adsorption.

Les courbes enregistrées par les suiveurs de spot (chaleur dégagée en fonction du temps, pendant l'adsorption d'une certaine fraction du gaz) présentent, elles aussi, un intérêt certain car elles caractérisent la vitesse d'adsorption de la fraction de gaz qui leur correspond.

Ces courbes sont de deux types :

a) le type de la figure 10 traduit une adsorption ou une réaction rapide par rapport à la constante de temps du calorimètre (700 secondes). Il est caractérisé par un retour très rapide au zéro expérimental. L'adsorption est complète en un temps n'excédant pas 5 ou 6 heures.

b) par contre, les courbes ressemblant au modèle de la figure 11, définissent une adsorption lente qui peut se poursuivre pendant 10 à 24 heures avant que le retour au zéro expérimental soit enregistré.

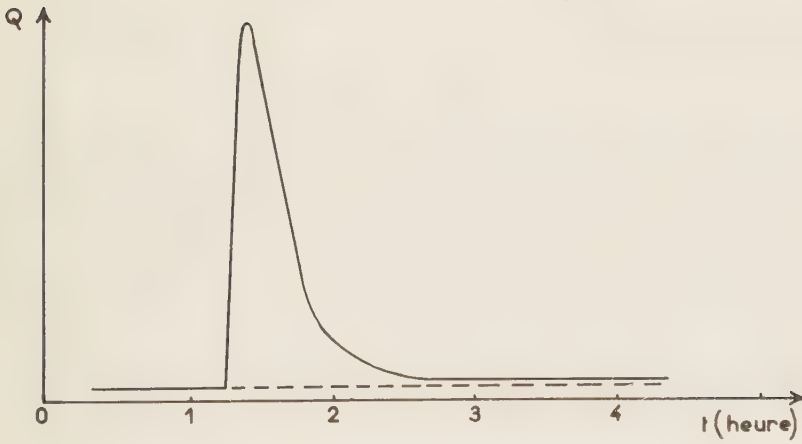
Enfin, l'appareillage volumétrique employé ne permet pas de recueillir et de mesurer les quantités de gaz désorbé par mise sous vide de l'échantillon. La chaleur de désorption, par contre, est décelée, mais il est impossible de l'évaluer quantitativement car ceci suppose la connaissance du volume de gaz désorbé. Les courbes chaleur-temps, enregistrées par le suiveur de spot sont symétriques des courbes d'adsorption par rapport à la ligne fictive du zéro expérimental car le phénomène est endothermique. L'évaluation des désorptions est donc seulement qualitative.

B - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE

L'adsorption de l'oxygène, à 30°C, sur un oxyde de nickel fraîchement préparé, à 200°C, par dissociation thermique de l'hydroxyde de nickel, sous vide poussé, est très rapide pour les premières introductions (courbes suivant le modèle de la figure 10) et devient progressivement un peu plus lente pour les dernières fractions. La chaleur différentielle (figure 12), qui est de 60 kcal/mole pour un taux de recouvrement très faible de la surface, diminue

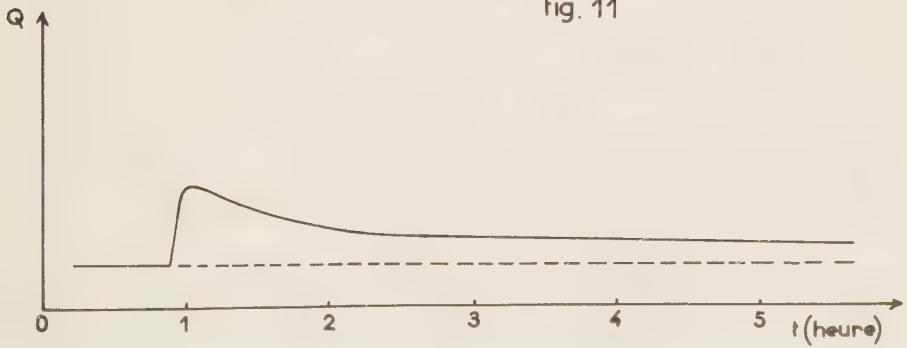
courbe $Q = f(t)$ caractérisant
une adsorption rapide

fig. 10



courbe $Q = f(t)$ caractérisant
une adsorption lente

fig. 11



vers 10 kcal/mole pour la fin de l'adsorption.

Des mesures de conductivité (38) montrent, que, lors de l'adsorption de l'oxygène, la conductivité croît de 10^{-11} ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$ (valeur pour l'oxyde de nickel initial) à 10^{-7} ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$. Ce résultat peut s'interpréter en admettant que l'adsorption d'oxygène entraîne, au moins dans les couches superficielles de l'oxyde, la création de trous positifs mobiles, selon la réaction :



Ni^{+++} représente un trou positif mobile localisé sur Ni^{++} .

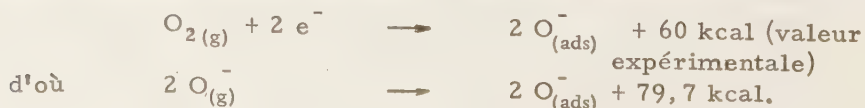
Il s'agirait alors d'une véritable oxydation superficielle du semi-conducteur. En effet, dans ce cas comme dans celui des métaux ou des isolants, les niveaux accepteurs de l'oxygène auraient une énergie inférieure à celle du sommet de la bande de valence du semi-conducteur (39). Rien n'empêche alors de puiser, dans la bande de valence, les électrons de chimisorption (40). Etant donné la densité électronique de cette bande, seuls les phénomènes de polarisation, ou de liaison covalente, peuvent limiter l'adsorption. Aussi, la chaleur de chimisorption doit décroître assez lentement avec l'accroissement du taux de recouvrement (41) (42), ce qui est observé sur la figure 12.

La formation d'ions O^{-} , O_2^{-} et O^{--} a été discutée par WINTER (43), à l'aide des données énergétiques de MASSEY (44).

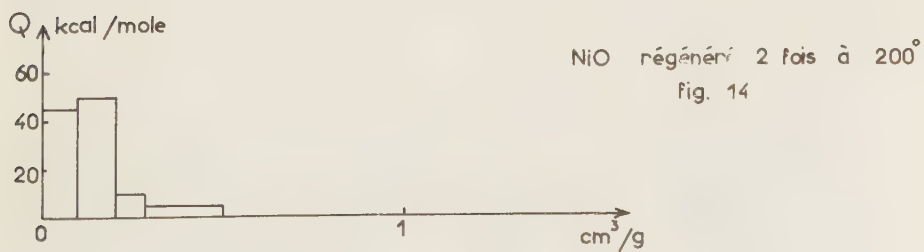
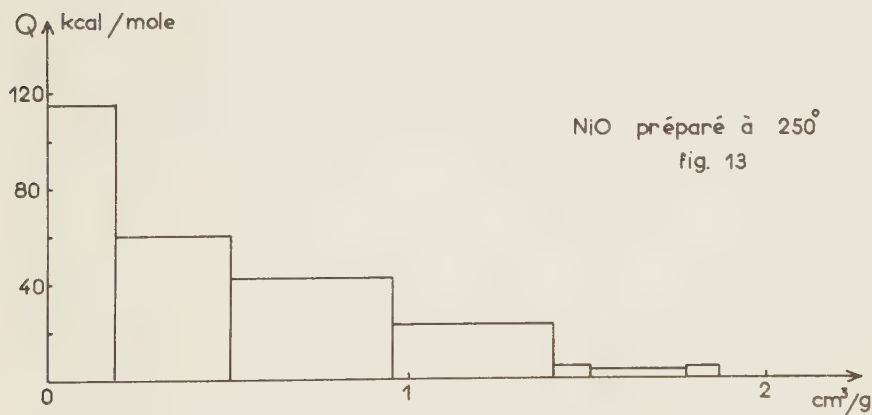
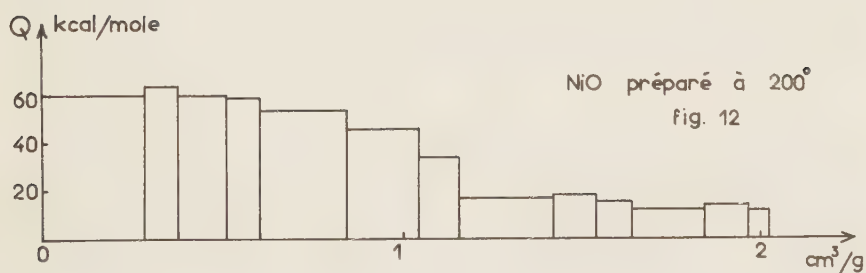


Pour toutes les équations thermochimiques de ce texte, l'écriture est celle figurée ci-dessus. Le signe + indique que la chaleur est dégagée alors que le signe -, précédant une chaleur de réaction, indique que celle-ci est absorbée.

L'énergie d'adsorption trouvée (60 kcal/mole), en admettant que la présence de la surface solide ne modifie pas trop les valeurs indiquées par WINTER, peut rendre compte de la dissociation de la molécule en atomes adsorbés et de la transformation de ceux-ci en ions O^{-} mais non en ions O^{--} . L'excès d'énergie proviendrait de la fixation de l'ion O^{-} sur la surface du solide.



chaleur d'adsorption de
 O_2 sur l'oxyde de nickel



Cette énergie, très élevée, du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison de deux atomes d'oxygène dans la molécule de ce gaz (118 kcal/mole) rendrait compte de la stabilité de l'ion $O^-_{(ads)}$, à la surface du solide.

Il a été montré, par ailleurs, ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ qu'une fraction de l'oxygène reste adsorbée après mise sous vide de l'échantillon à la température de l'expérience (30°C) alors que l'autre se désorbe. La fraction de l'oxygène qui se désorbe à la température ambiante, est fixée sans échange électronique ⁽³⁴⁾. Elle correspondrait aux dernières fractions adsorbées avec un dégagement de 10 kcal/mole environ.

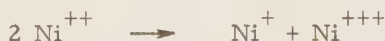
Il faut remarquer, d'ailleurs, que la température employée pour la déshydratation de l'hydroxyde de nickel, sous vide poussé, a une grande influence sur la courbe de chaleur différentielle traduisant l'interaction de l'oxygène et du solide obtenu. L'adsorption de l'oxygène sur un oxyde de nickel, préparé sous vide poussé, à 250°C, conduit à la courbe de la figure 13. La valeur initiale de la chaleur différentielle est de 118 kcal/mole. Elle est très supérieure à celle qui est obtenue pour l'oxyde préparé à 200°C (figure 12) et correspond très sensiblement à l'énergie de formation de NiO (116,8 kcal/mole O_2) ⁽⁴⁵⁾. Mais les travaux antérieurs ⁽³³⁾ ont montré que le traitement thermique à 250°C sous vide permet la décomposition d'une partie de l'oxyde, pour donner naissance à du nickel métallique, très oxydable. Il n'est donc pas étonnant de trouver la chaleur d'oxydation du nickel pour le début de la courbe de la figure 13. L'oxygène, qui a oxydé le nickel superficiel, est obligatoirement présent, à la surface du solide, sous forme d'ions O^{--} . Les quantités suivantes d'oxygène sont adsorbées, avec une énergie plus faible, comme pour l'oxyde préparé à 200°C.

Après régénération sous vide à 200°C de l'oxyde de nickel, préparé sous vide à 200°C, ayant déjà adsorbé l'oxygène, il est encore possible de fixer de l'oxygène à 30°C. Mais les quantités adsorbées, ainsi que les chaleurs de chimisorption sont plus faibles. Après deux adsorptions d'oxygène et deux régénérations, le solide n'adsorbe que 0,5 cm³/g (oxyde frais : 2,03 cm³/g) et la chaleur d'adsorption, pour $\theta = 0$, est de 50 kcal/mole O_2 (figure 14). L'adsorption de l'oxygène modifie donc la surface de l'oxyde. L'énergie de liaison très élevée entre l'ion adsorbé $O^-_{(ads)}$ et le solide ne permettrait pas une désorption totale de l'oxygène à 200°C, sous vide poussé. Il faut remarquer, d'ailleurs, que l'oxyde de nickel régénéré plusieurs fois reste plus conducteur que l'oxyde de nickel initial ⁽⁴⁶⁾. Lorsque l'oxyde stoechiométrique a adsorbé de l'oxygène, il devient semi-conducteur de type p et doit le rester malgré les régénérations ultérieures.

C - CHIMISORPTION DE L'OXYDE DE CARBONE

A part les deux premières fractions, correspondant à des adsorptions très rapides (figure 15), l'adsorption de l'oxyde de carbone produit des courbes du type "adsorption lente" (figure 11). Les valeurs de la chaleur différentielle d'adsorption décroissent rapidement, comme le montre la figure 15. Mise à part la toute première fraction qui correspond à une valeur de 42 kcal/mole, une extrapolation, à l'origine, des ordonnées des premières quantités adsorbées conduit à une valeur de 29 kcal/mole. La courbe s'abaisse ensuite rapidement et se stabilise à une valeur de 8 kcal/mole.

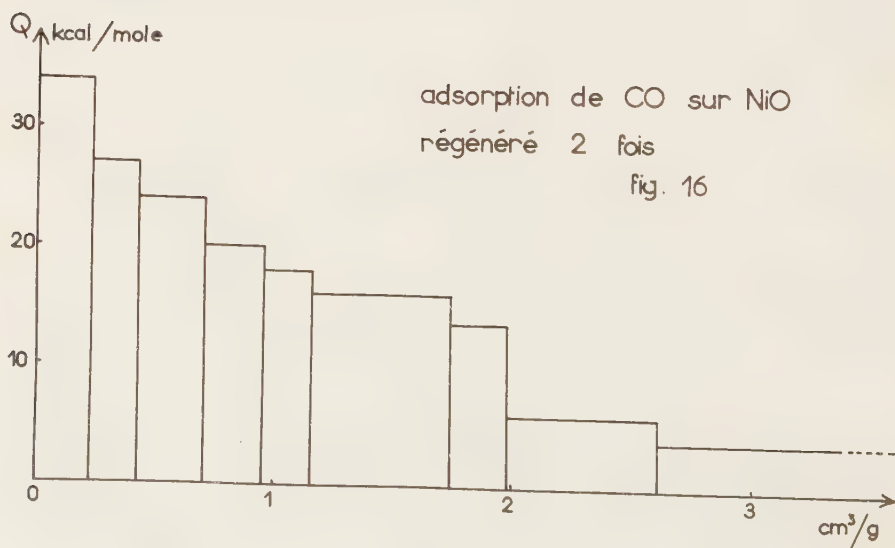
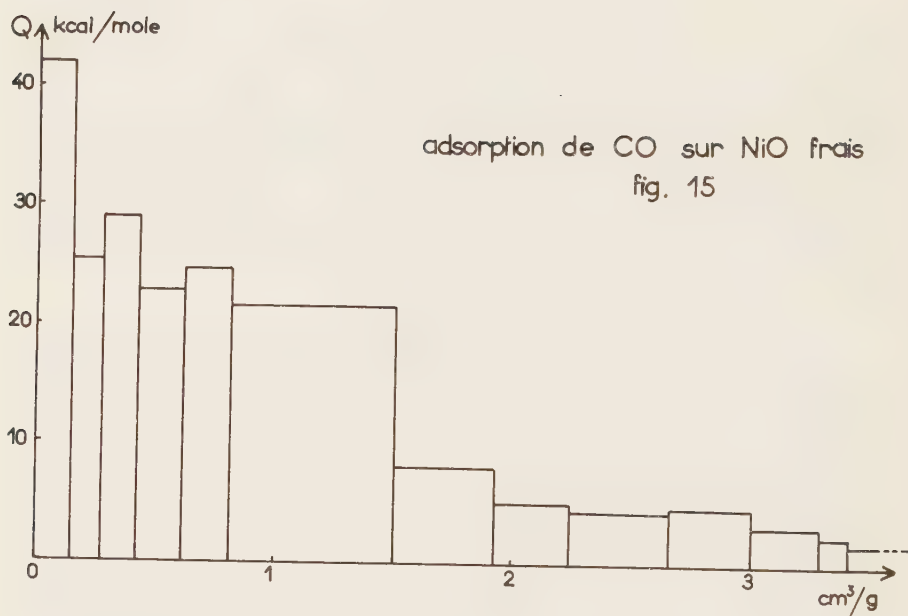
L'étude des différents types de chimisorption possibles entre un gaz donneur d'électrons, tel que l'oxyde de carbone (⁴⁷), et l'oxyde de nickel, peut être entreprise à l'aide du modèle énergétique, proposé par différents auteurs, pour l'oxyde de nickel stoechiométrique (⁴⁸) (⁴⁹) (⁵⁰) (⁵¹). L'oxyde de nickel pur ne présente pas une bande 3 d de conduction mais des niveaux énergétiques localisés. Le niveau 3d⁸ (Ni⁺⁺) est rempli ; par contre, les niveaux 3d⁹ (Ni⁺) et 3d⁷ (Ni⁺⁺⁺) sont vides. Par suite de la grande différence d'énergie entre ces niveaux, la conductivité intrinsèque ne se manifeste pas à température ordinaire. Une telle propriété exigerait, en effet, (⁴⁸) (⁴⁹) l'existence d'ions de différentes valences dans le réseau cristallin. Or la réaction :



est impossible à température ordinaire. La conduction intrinsèque ne peut donc s'établir, pour l'oxyde stoechiométrique, qu'à partir de températures plus élevées. A la température ambiante, la faible conductivité constatée (10-14 ohm⁻¹.cm⁻¹) est le signe, selon VAN HOUTEN (⁵¹), de la présence d'impuretés créant des niveaux accepteurs, car elle ne peut pas être expliquée par une conduction dans la bande O⁻ de l'oxygène.

Comme l'oxyde utilisé dans ce travail a une conductivité analogue, ou légèrement supérieure (³⁴) à celle du solide employé par VAN HOUTEN (⁵¹), il est vraisemblable que, dans notre cas, il existe aussi des niveaux accepteurs partiellement remplis, provoqués soit par la présence d'impuretés soit par un faible écart de composition de l'oxyde, par rapport à la stoechiométrie. La mobilité de ces défauts serait très faible à température ordinaire (⁵¹).

Sur un tel solide, l'oxyde de carbone peut pré-



senter trois types de liaisons : une liaison ionique avec transfert d'électrons sur les niveaux accepteurs, une liaison covalente avec les électrons $3d^8$ du nickel ou les électrons de la bande de l'oxygène ou enfin une liaison de coordinence avec les niveaux $3d^7$ et $3d^9$. Ces liaisons présentent des caractères énergétiques très différents , qui doivent permettre de les distinguer.

a) Liaison ionique :

Un gaz donneur d'électrons peut fournir des électrons aux niveaux accepteurs du solide. La chaleur d'adsorption est alors $\Phi - I$, où I est l'énergie d'ionisation du gaz et Φ la fonction du travail du semi-conducteur. Il y a dans ce cas une diminution du nombre des défauts préexistant sur le solide (³⁹). Mais ce processus d'échange électronique ne peut se poursuivre indéfiniment. Alors que les centres accepteurs disparaissent, une charge d'espace se développe à proximité de la surface, par suite de la création d'une couche électropositive. Elle crée une barrière de potentiel qui s'oppose de plus en plus aux échanges. L'équilibre est atteint lorsque l'énergie potentielle des électrons du semi-conducteur devient égale à l'énergie potentielle des électrons des molécules adsorbées. Il y a, ici, une grande analogie avec le modèle proposé par SCHOTTKY pour le contact métal-semi-conducteur (⁵²). Ce modèle implique une chute rapide de la chaleur d'adsorption suivant une loi parabolique (²⁶) (⁵³).

b) Liaisons covalente et de coordinence :

La mise en commun d'électrons de l'oxyde de carbone, avec l'oxyde de nickel, peut se faire par liaison covalente soit avec les ions Ni^{++} soit avec la bande de O^{--} . La liaison de coordinence ne peut se produire qu'avec les niveaux disponibles du nickel. Dans les deux cas, comme il n'y a pas de transfert électronique, il n'y a pas création d'une barrière de potentiel. Par suite, la chimisorption doit se poursuivre avec une énergie pratiquement constante et elle n'est limitée que par des phénomènes d'encombrement de surface.

La courbe de chaleur différentielle obtenue (figure 15) est formée de deux parties. Pendant les premières introductions, la chaleur différentielle décroît rapidement, puis elle se stabilise à une valeur faible (8 kcal/mole). La majeure partie de l'adsorption ($6 \text{ cm}^3/\text{g}$ sur $7 \text{ cm}^3/\text{g}$, adsorbés sous la pression d'oxyde de carbone de 35 mm Hg) se produit, avec une vitesse faible et une chaleur peu élevée.

Il semblerait donc que cette courbe traduise l'existence de plusieurs phénomènes d'adsorption. La partie rapidement décroissante correspondrait à la disparition des défauts accepteurs qui peuvent exister en petit nombre sur la surface. L'absence d'une variation de la conductivité électrique, au cours de l'adsorption de CO (³⁸), serait due au nombre peu élevé de transferts électroniques ainsi qu'à la faible mobilité des défauts (⁵¹).

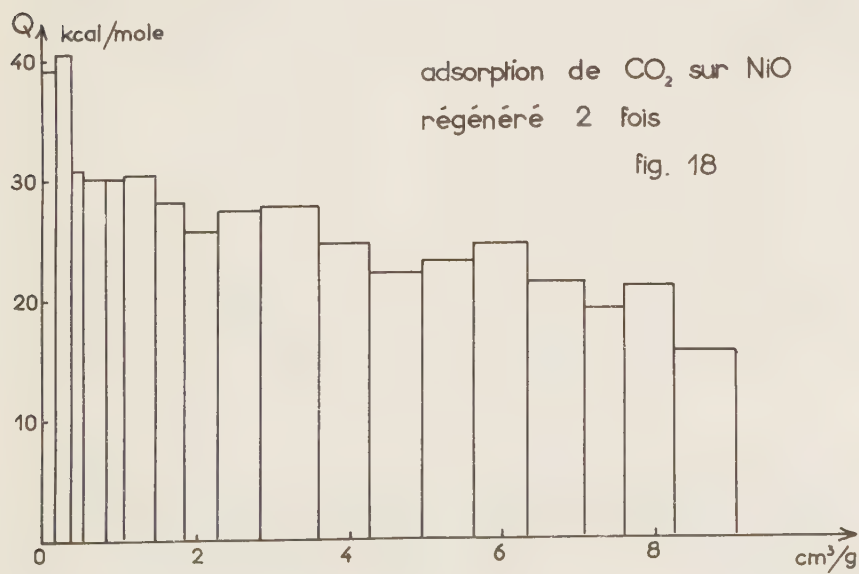
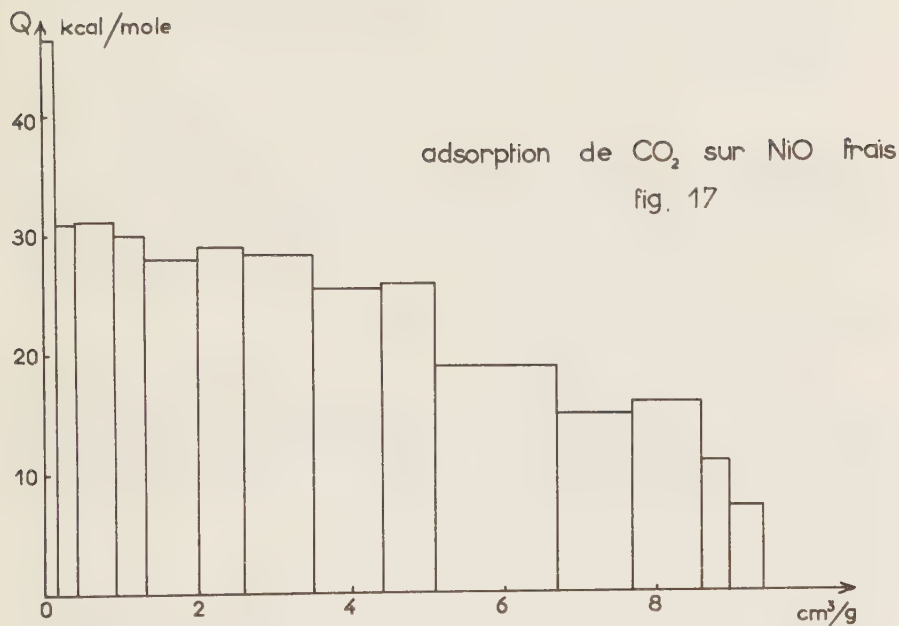
La seconde partie de la courbe, pour laquelle la chaleur différentielle est faible et sensiblement constante, correspondrait à une liaison soit covalente, soit de coordinence avec les ions nickel. Il semble, en effet, peu vraisemblable de penser que, dans notre cas, et contrairement aux affirmations de KLIER (⁵⁴), la liaison covalente puisse se faire avec la bande de l'oxygène (³⁸). Il faut remarquer enfin que la majeure partie de l'oxyde de carbone s'adsorbe très lentement, ce qui justifie l'existence prépondérante d'une liaison faible avec la surface.

Après régénération, sous vide poussé, à 200°C, il est possible d'adsorber de nouveau l'oxyde de carbone, à 30°C. Après deux adsorptions et régénérations successives, la quantité de CO adsorbé reste identique à celle qui est fixée par l'oxyde de nickel initial (6,95 cm³/g). La forme de la courbe de décroissance de la chaleur de chimisorption ainsi que la valeur de celle-ci, mise à part la première fraction, sont très voisines (figure 16). L'oxyde de carbone ne modifie donc pas, de façon permanente, la surface du solide.

D - CHIMISORPTION DU GAZ CARBONIQUE

Le gaz carbonique s'adsorbe facilement, sur l'oxyde de nickel, à 30°C, en quantités importantes (9,4 cm³/g). Les courbes chaleur-temps, enregistrées par le suiveur de spot, ressemblent au modèle de la figure 10. Mise à part la première fraction, correspondant à un taux de recouvrement très faible (0,35 cm³/g), la courbe est régulièrement décroissante (figure 17). Cette première fraction s'adsorbe avec une chaleur de 46 kcal/mole. La courbe de décroissance régulière débute avec une ordonnée de 31 kcal/mole. L'aspect de cette courbe semble traduire deux mécanismes différents de chimisorption, le premier se produisant à un taux bien moindre que le second.

Le gaz carbonique, qui est, comme l'oxygène, un accepteur d'électrons (⁴⁷) devrait, comme celui-ci, produire



une oxydation superficielle de l'oxyde. Cette oxydation se traduirait par une augmentation du nombre des défauts ou ions Ni^{++} , et par suite, par une augmentation de la conductivité. Cependant, la conductivité de l'oxyde de nickel n'est pas modifiée par cette adsorption (³⁸).

La majeure partie du gaz carbonique est donc adsorbée selon un mécanisme ne faisant pas intervenir d'échange électronique. Comme pour une fraction de l'oxyde de carbone fixé, l'adsorption de CO_2 se ferait par liaison covalente avec les ions Ni^{++} superficiels. Cependant, comme l'adsorption est plus rapide et comme la chaleur est plus élevée que dans le cas de CO , la liaison du gaz carbonique avec la surface serait plus forte que celle de l'oxyde de carbone.

La première partie de la courbe, qui correspond à une liaison plus énergétique, du même ordre de grandeur que celle qui est constatée pour l'oxygène, traduirait une adsorption avec transfert possible d'électrons; Mais les quantités, ainsi fixées, sont probablement trop faibles pour qu'une augmentation de la conductivité puisse être observée.

Le gaz carbonique est adsorbé par l'oxyde de nickel régénéré dans les mêmes conditions que par l'oxyde de nickel initial (figure 18). Il semble, cependant, que le volume adsorbé avec la plus forte énergie augmente faiblement.

E - RESUME ET CONCLUSIONS

L'étude de la chimisorption par l'oxyde de nickel stoechiométrique, à 30°C , des gaz réactifs ou produit de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, conduit à des résultats très différents suivant la nature du gaz.

Seul l'oxygène s'adsorbe, en quantités importantes, avec échange électronique, sous forme d'ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$. Le gaz carbonique et l'oxyde de carbone s'adsorbent, en majeure partie, sous des formes non ionisées, probablement par une liaison covalente ou de coordinence avec les ions Ni^{++} superficiels.

Cependant, la forme du début de la courbe de chimisorption de l'oxyde de carbone correspond à une adsorption avec diminution des défauts superficiels. Mais le petit

nombre de ces défauts doit interdire l'adsorption de quantités importantes de CO selon ce processus.

Une très faible partie de gaz carbonique est adsorbée avec une énergie élevée qui pourrait caractériser une oxydation superficielle du solide. Mais cette quantité est trop faible pour pouvoir intervenir dans le mécanisme réactionnel.

Enfin, seul l'oxygène provoque une modification permanente de l'oxyde de nickel. Le comportement du catalyseur régénéré est identique à celui du solide initial dans le cas des adsorptions de CO et CO₂.

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau 1, dans lequel, pour chaque gaz, sont indiquées la chaleur extrapolée à l'origine ($\theta = 0$), ainsi que la chaleur correspondant à un taux de recouvrement approximativement égal à la moitié du recouvrement maximal atteint pour le gaz considéré ($\frac{1}{2} \theta_M$). Enfin, dans une dernière colonne, l'influence des régénérations sur la chimisorption des gaz purs est signalée.

Ces résultats calorimétriques peuvent être comparés à ceux de STONE (55) (42) (56). L'oxyde que cet auteur a employé est obtenu, sous forme de film sur du nickel métallique, par oxydation contrôlée du nickel à 300°C (42). Il est très probable que cet oxyde de nickel reste non-stoechiométrique, avec excès d'oxygène, s'il est traité sous vide. La chaleur d'adsorption de l'oxygène sur ce solide est de 54 kcal/mole. Cette valeur correspond à la chaleur moyenne d'adsorption pour la moitié du taux de recouvrement maximal atteint. Comme la courbe de chaleur différentielle d'adsorption est régulièrement décroissante (42), la chaleur, pour le taux de recouvrement nul, devrait être, pour cet oxyde, proche de celle obtenue sur l'oxyde stoechiométrique (60 kcal/mole). Il y a donc une grande similitude entre les mécanismes de la chimisorption de l'oxygène par ces deux oxydes. STONE conclut, d'ailleurs, également, que cette adsorption crée des ions O⁻ superficiels (42).

Par contre, la chaleur d'adsorption de l'oxyde de carbone est beaucoup plus élevée que dans notre cas. Alors que la valeur de 29 kcal/mole correspond, pour l'oxyde de nickel stoechiométrique, à un taux de recouvrement très faible, la valeur de 26 kcal/mole est la chaleur moyenne de l'adsorption de CO sur le film de NiO de STONE (56). Comme, par ailleurs, le recouvrement atteint par l'oxyde de carbone, sur le film d'oxyde de nickel de cet auteur, est faible, l'adsorption de CO se produirait, dans ce cas, uniquement par transfert électronique et dimi-

TABEAU 1

gaz chimisorbé	chaleur d'adsorption		
	oxyde de nickel frais		oxyde de nickel régénéré
	$\theta = 0$	$\frac{1}{2} \theta_M$	caractéristiques générales
O ₂	60 kcal/mole	20 kcal/mole	quantités adsorbées et chaleur diminuées
CO	42 kcal/mole puis 29 kcal/mole	8 kcal/mole	aucune modification
CO ₂	46 kcal/mole puis 31 kcal/mole	15 kcal/mole	aucune modification

nution du nombre des ions Ni^{+++} (⁴²). La chaleur initiale trouvée, dans ce travail, pour l'adsorption de CO sur l'oxyde de nickel stoechiométrique, correspondrait donc à celle obtenue pour la disparition des défauts de la surface semi-conductrice. Ceci justifie l'hypothèse, faite précédemment, de l'existence de quelques défauts sur l'oxyde de nickel stoechiométrique ; mais la plus grande partie de l'oxyde de carbone s'adsorberait sans échange électronique.

Enfin, le gaz carbonique est adsorbé, dans les deux cas, avec des chaleurs d'adsorption très voisines (film de NiO de STONE : 28 kcal/mole (⁴²), oxyde de nickel stoechiométrique : 31 kcal/mole). Les mécanismes de cette chimisorption doivent être très proches pour les deux oxydes et correspondent probablement à une adsorption sans transfert électronique.

CHAPITRE III

RECHERCHE DES MÉCANISMES POSSIBLES DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

A - INTRODUCTION

Lorsque les différents gaz, réactifs et produit de la réaction, sont mis en contact isolément avec le catalyseur, ils sont adsorbés sur la surface du solide sous forme d'individualités chargées ou non : $O^-_{(ads)}$, $CO_{(ads)}$ et $CO_{2(ads)}$. Mais lorsque le mélange réactionnel est introduit, ces individualités, présentes simultanément, peuvent réagir soit entre elles, soit avec un des réactifs gazeux, pour former de nouvelles espèces superficielles. La résultante finale de ces adsorptions et interactions est la production de gaz carbonique.

Il importe de rechercher quelles sont les différentes interactions, entre espèces adsorbées ou gazeuses, présentes dans le système réactionnel. Chacune des combinaisons d'interactions, mises en évidence, pourrait constituer un chaînon du mécanisme possible de la réaction.

Pour les déterminer, il suffit d'adsorber successivement les différents gaz sur le catalyseur et de mesurer l'évolution de différentes propriétés physiques du solide (33) (34) (38). Les étapes élémentaires sont alors isolées et la microcalorimétrie permet d'évaluer leurs caractéristiques thermochimiques.

Les séquences d'adsorption réalisées sont les suivantes :

- I - O_2 , CO , O_2
- II - CO , O_2 , CO
- III - O_2 , CO_2 , CO
- IV - CO_2 , O_2 , CO

Après chaque introduction, l'oxyde de nickel est remis sous vide ($p = 10^{-6}$ mm Hg), à la température de l'adsorption ($30^\circ C$), de manière à n'avoir, à chaque instant, qu'un seul gaz pur dans l'atmosphère au contact du solide. Une fraction, seulement, du gaz chimisorbé, se désorbe dans ces conditions.

Le tableau 2 résume les résultats des séquences d'adsorption. Dans la colonne 1 sont indiquées les valeurs initiales des chaleurs, c'est-à-dire celles qui correspondent à un taux de recouvrement nul ($\theta = 0$). Pour permettre une appréciation numérique de la décroissance des courbes de chaleur différentielle d'adsorption, la valeur de la chaleur pour une fraction de gaz adsorbé correspondant, approximativement, à la moitié du taux de recouvrement maximal ($\theta = \frac{1}{2} \theta_M$), est porté dans la colonne 2. Enfin, les quantités totales de gaz adsorbé pendant ces expériences, ainsi que celles constatées par TEICHNER et al (³⁴) sont signalées dans les deux dernières colonnes.

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1) L'appareillage volumétrique employé ne permet pas de mesurer les quantités adsorbées, avec une précision suffisante, au-dessus d'une pression limite de 2 mm Hg (limite d'emploi de la jauge de McLeod utilisée). A cette pression, d'ailleurs, les effets thermiques sont, dans tous les cas, extrêmement faibles. Aussi, les résultats, indiqués dans la colonne "quantités adsorbées", sont inférieurs à ceux signalés par TEICHNER et al (³⁴). Néanmoins, les adsorptions ont toujours été arrêtées aux pressions limites, indiquées par ces auteurs. Il faut d'ailleurs remarquer, que, comme dans leur cas, et contrairement aux résultats obtenus sur les films d'oxyde de nickel, formés sur le nickel métallique (⁵⁵), le recouvrement par une couche unimoléculaire ($\theta_M = 1$), n'a été atteint dans aucune de ces adsorptions.

2) La précision des mesures a été indiquée dans le chapitre I. L'erreur commise sur la chaleur différentielle moyenne, correspondant à l'adsorption d'une fraction de gaz, est de 1 kcal/mole. Mais il est impossible de préciser à quel moment de l'adsorption de cette portion, la chaleur dégagée a exactement

TABLEAU 2

		Gaz adsorbés préalablement	Gaz adsorbés	Chaleur kcal/mole $\theta = 0$ 1	Chaleur kcal/mole $\theta = \frac{1}{2} \theta_M$ 2	Quantités adsorbées cm ³ /g Le présent travail 3 Teichner et al 4	
I	a		O ₂	60 ⁺ - 2	20	2,03	3,67
	b	O ₂	CO	76 ⁺ - 2	70	4,98	9,34
	c	O ₂ et CO	O ₂	134 ⁺ - 3 puis 78	60	1,31	1,60
II	a		CO	29 ⁺ - 2	8	6,95	14,08
	b	CO	O ₂	134 ⁺ - 3	115	2,08	4,32
	c	CO et O ₂	CO	65 ⁺ - 2	40	1,336	3,91
III	a		O ₂	60 ⁺ - 2	20	2,03	3,67
	b	O ₂	CO ₂	29 ⁺ - 2	20	9,58	18,03
	c	O ₂ et CO ₂	CO	65 ⁺ - 2	40	3,57	1,09
IV	a		CO ₂	31 ⁺ - 2	15	9,40	14,20
	b	CO ₂	O ₂	83 ⁺ - 2	40	1,08	
	c	CO ₂ et O ₂	CO	76 ⁺ - 2 puis 65	50	1,50	

la valeur moyenne trouvée. De plus, différentes autres causes accidentelles d'erreur, qui ont été signalées dans le même chapitre, diminuent la précision. Par suite, l'extrapolation conduit à un résultat moins précis et les valeurs trouvées sont données avec une précision de 2 à 3 kcal/mole suivant le cas.

3) Enfin, les chaleurs d'adsorption permettent d'écrire un certain nombre d'équations thermochimiques correspondant aux mécanismes d'interaction gaz-solide déjà proposés (³⁸). Suivant l'accord de ces équations avec les données thermochimiques admises, il est possible de confirmer ou d'infirmer la possibilité des étapes intermédiaires. Lorsque les équations thermochimiques proposées sont en désaccord entre elles ou avec des données admises, les hypothèses qu'elles traduisent sont rejetées. Par contre, leur accord avec les données thermochimiques ne confirme de façon certaine un mécanisme réel, que si ces équations sont vérifiées pour des taux de recouvrement assez importants. La variation des chaleurs différentielles ne doit pas modifier l'hypothèse formulée. Si le mécanisme n'est cohérent que pour une seule valeur des chaleurs d'adsorption, c'est-à-dire pour une seule valeur du taux de recouvrement, il peut alors s'agir d'un accord fortuit.

B - DESCRIPTION ET DISCUSSION DES SEQUENCES

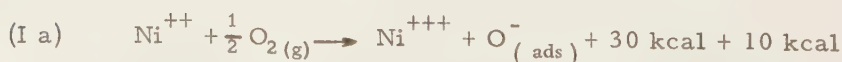
D'ADSORPTION

1. - Séquence I : O₂ , CO, O₂

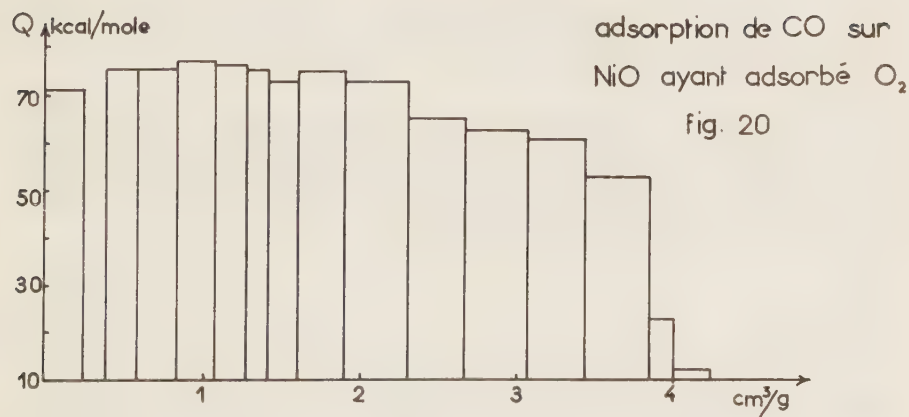
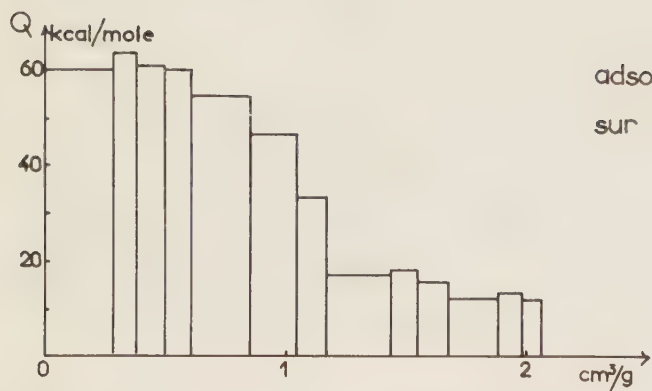
a) L'oxyde de nickel qui a adsorbé de l'oxygène jusqu'à saturation (figure 19) (pression finale de l'oxygène p = 12 mm Hg) est remis sous vide. La désorption produit un effet calorifique endothermique, que l'appareillage utilisé ne permet pas d'évaluer, mais qui traduit le départ d'une fraction de l'oxygène, fixé très probablement à la surface par une liaison faible.

L'étape I a conduit à la formation, sur le solide catalyseur, d'ions O_(ads)⁻ (chapitre II), selon le schéma :

$$\theta = 0 \quad \frac{1}{2} \theta_M$$



La convention de signes employée est celle définie dans le chapitre précédent. La première valeur de la chaleur d'adsorption ($\theta = 0$) est celle de la colonne 1 du tableau 2. La chaleur, indiquée sous $\theta = \frac{1}{2} \theta_M$, qui correspond à un taux de recouvrement

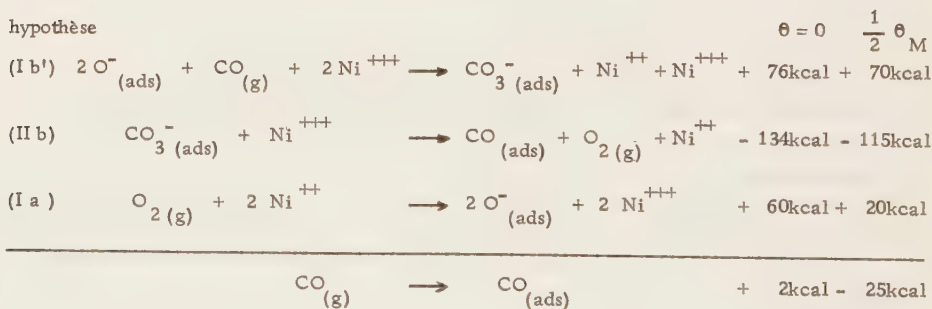


approximativement égal à la moitié du recouvrement maximal atteint, est celle de la colonne 2 du même tableau.

b) L'adsorption de l'oxyde de carbone sur l'oxyde contenant de l'oxygène irréversible préadsorbé est très rapide (du type de la figure 10), pour toutes les fractions (figure 20), alors que la fixation de ce gaz sur l'oxyde de nickel initial est, à part les toutes premières portions, très lente (du type de la figure 11). Cette différence de comportement montre que l'oxyde de carbone, au cours de l'étape (I b) ne se fixe pas directement sur l'oxyde de nickel mais qu'il réagit avec les ions $O_{(ads)}^-$. La courbe de chaleur différentielle d'adsorption (figure 20) ainsi que l'énergie de la chimisorption sont également très différentes de celles obtenues pendant l'adsorption directe de CO sur l'oxyde de nickel initial (figure 15). La courbe se présente sous la forme d'un palier faiblement décroissant dont l'ordonnée à l'origine est de 76 kcal/mole CO.

En réagissant avec les ions $O_{(ads)}^-$, l'oxyde de carbone peut donner naissance soit à CO_2 , gazeux ou adsorbé (³³) (³⁴) (³⁸), soit à $CO_{3(ads)}^-$ (⁵⁵) (⁵⁶).

1. Cas de $CO_{3(ads)}^-$: En employant une des étapes de la séquence II pendant laquelle il est démontré (³³) (³⁴) (³⁸) que le complexe $CO_{3(ads)}^-$ est formé, il est possible d'écrire les équations thermochimiques suivantes :

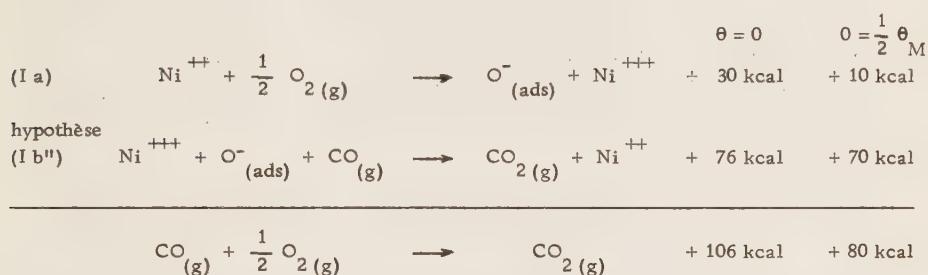


L'adsorption de CO a déjà été décrite dans le chapitre II et les valeurs de la chaleur d'adsorption trouvées sont, tant pour le taux de recouvrement nul que pour $\theta = \frac{1}{2} \theta_M$, très différentes de celles que donne la sommation précédente.

La formation de $CO_{3(ads)}^-$, dans la séquence I b, ne saurait donc pas être envisagée. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les mesures de conductivité (³⁸). Alors que l'oxyde de nickel, contenant de l'oxygène préadsorbé, présente

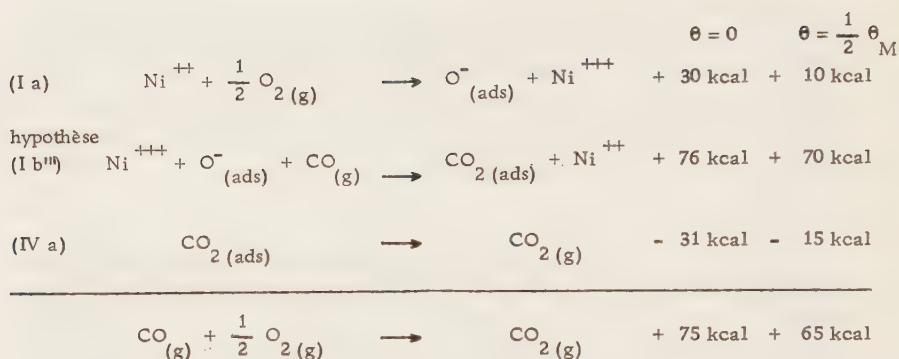
une conductivité beaucoup plus grande que celle de l'oxyde de nickel frais, l'adsorption ultérieure d'oxyde de carbone lui fait retrouver sa conductivité initiale. Il y a, donc, au cours de cette adsorption, disparition de l'espèce ionique qui existait à la surface et apparition d'un composé électriquement neutre qui ne peut être que le gaz carbonique.

2. Cas de CO_2 gazeux : Bien que la formation exclusive de gaz carbonique à l'état gazeux soit contredite par les travaux de TEICHNER et al (33) (34) (38), car ces auteurs n'ont pas constaté la présence de gaz carbonique dans le piège refroidi par de l'azote liquide où il aurait dû se condenser, la possibilité de son existence peut être évaluée au moyen des résultats calorimétriques :

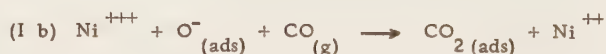


La thermicité de cette réaction en phase gazeuse est de 68 kcal/mole (67, 6361 kcal/mole) (45) (57). Les valeurs trouvées, par la somme des chaleurs correspondant aux étapes I a et I b, sont trop éloignées de la valeur connue pour que la possibilité de la désorption du gaz carbonique, au cours de cette séquence, puisse être envisagée.

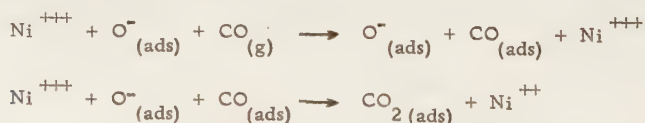
3. Cas de $\text{CO}_2(\text{ads})$: Comme le complexe superficiel $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ ne peut être formé par l'adsorption de l'oxyde de carbone sur un oxyde de nickel contenant des ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ et comme le gaz carbonique formé ne peut pas se désorber, les résultats calorimétriques doivent permettre de vérifier que ce gaz est resté fixé sur la surface :



La somme des chaleurs obtenues pour les étapes I a et I b, auxquelles les chaleurs d'adsorption du gaz carbonique, trouvées précédemment (Chapitre II) ont été ajoutées, permet d'obtenir des valeurs de l'énergie de la réaction d'oxydation, réalisée en phase homogène, très proches de celle connue (68 kcal/mole). Ces valeurs se situent, en effet, dans la limite de précision des mesures des chaleurs d'adsorption. Par suite, la réaction entre l'oxyde de carbone gazeux et les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ superficiels, conduit à la formation de gaz carbonique qui reste adsorbé :



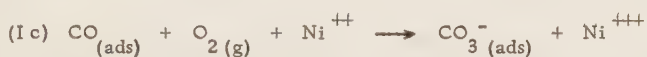
Il faut remarquer que, par microcalorimétrie, il n'est pas possible de séparer l'action simultanée d'un réactif gazeux et d'une espèce adsorbée sur une autre individualité chimisorbée. Le schéma précédent rend compte du résultat expérimental. Cependant l'évolution réelle de la réaction peut faire intervenir un autre trajet réactionnel, équivalent à (I b) au point de vue de la calorimétrie :



L'examen des quantités adsorbées, montre que, tant dans notre cas (tableau 2) que dans celui de TEICHNER et al (38), une certaine quantité excédentaire d'oxyde de carbone s'est fixée sur la surface après que tous les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ eurent réagi. A la fin de l'étape (I b) il reste donc, à la surface du catalyseur, $\text{CO}_2(\text{ads})$ et $\text{CO}_{(\text{ads})}$ en excès.

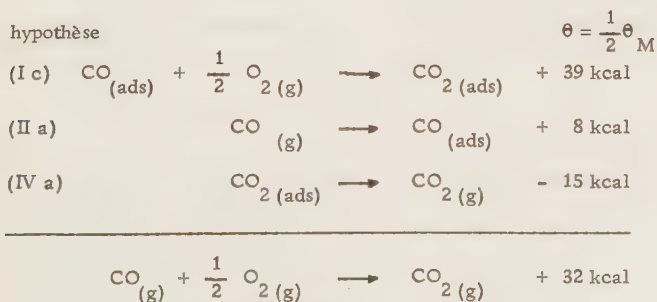
c) Il est ensuite possible d'adsorber une certaine quantité d'oxygène (1, 31 cm³/g à la pression limite de 12 mm Hg). Les premières fractions (figure 21) produisent un dégagement important de chaleur (134 kcal/mole) et l'adsorption est très rapide. Les fractions suivantes s'adsorbent beaucoup plus lentement (suivant le type de la figure 11) et la chaleur diminue régulièrement à partir de 78 kcal/mole. Une remise sous vide ne provoque aucun effet thermique. Il n'y a donc aucune désorption. Ce fait a également été vérifié par gravimétrie (³⁴).

La chaleur trouvée, pendant l'adsorption des premières fractions, (134 kcal/mole) est identique à celle qui est obtenue par l'adsorption directe de l'oxygène sur le catalyseur contenant du CO préadsorbé (tableau 2, étape II b). Cette étape est décrite plus loin. Il est démontré à cette occasion, qu'il y a alors formation de CO₃⁻_(ads). Une partie de l'oxygène peut donc réagir avec l'oxyde de carbone fixé en excès sur la surface pour former l'ion superficiel CO₃⁻_(ads) :



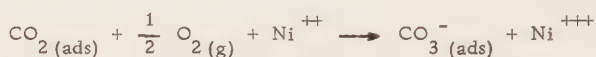
La seconde partie de la courbe (figure 21) ne peut pas traduire l'énergie d'une simple fixation de l'oxygène sur la surface. La chaleur obtenue est, en effet, trop élevée (78 kcal/mole au lieu de 50 kcal/mole pour un taux de recouvrement analogue : figure 19). Cette valeur est, par contre, trop faible pour correspondre à l'action de l'oxygène sur l'oxyde de carbone préadsorbé pour former l'ion CO₃⁻_(ads).

Il est impossible, de même, d'admettre la formation de gaz carbonique :



Cette valeur est très inférieure à celle qui est admise (68 kcal/mole). Comme l'oxygène excédentaire ne peut ni réagir avec l'oxyde de carbone préadsorbé ni se fixer directement sur la surface, il faut en conclure qu'il réagit avec le gaz carbonique adsorbé.

Cette réaction peut être réalisée directement (tableau 2, étape IV b). La chaleur trouvée est identique à celle de la seconde partie de la courbe 21. Il est démontré, plus loin, que cette interaction conduit à la formation de l'ion CO_3^- (ads) :

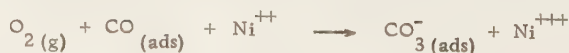
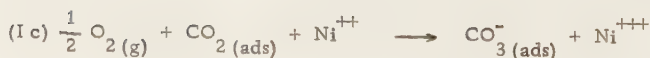
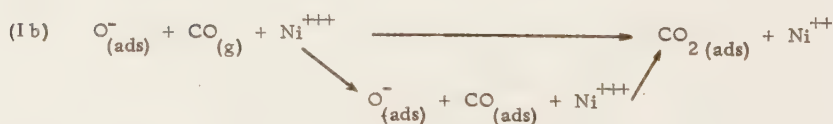
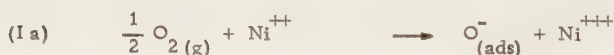


d) Conclusions :

En résumé, la séquence I correspond aux interactions suivantes :

L'oxygène s'adsorbe sous forme d'ions O^- (ads) . Une adsorption ultérieure d'oxyde de carbone, en excès par rapport à la quantité d'ions O^- (ads) existant sur la surface, conduit au gaz carbonique qui reste à l'état adsorbé. Il existe à la surface du catalyseur, en plus du CO_2 (ads) , un excès d'oxyde de carbone adsorbé. Une nouvelle quantité d'oxygène peut réagir soit avec CO (ads) soit avec CO_2 (ads) pour former l'ion superficiel CO_3^- (ads) .

Ces réactions sont les suivantes :

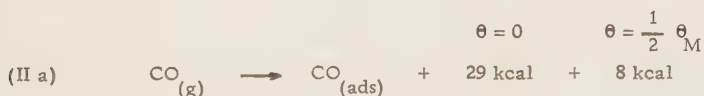


Ces résultats sont, d'ailleurs, confirmés par les mesures de conductivité (³⁸). Alors que l'oxyde de nickel, contenant de l'oxygène préadsorbé, présente une conductivité beaucoup plus grande que celle de l'oxyde de nickel frais, l'adsorption ultérieure d'oxyde de carbone lui fait retrouver sa faible conductivité initiale, par suite de la formation de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$. Enfin, la conductivité augmente de nouveau, pendant l'étape I c du fait de la formation d'ions $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$.

Cette séquence d'adsorption fait apparaître l'effet inhibiteur du gaz carbonique qui, n'étant pas désorbé, empêche une réaction ultérieure sur les mêmes sites. Un tel effet a été constaté par de nombreux auteurs (³⁴) (⁴⁶) (⁵⁵). Cependant, la destruction de la faible quantité d'ions $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, formés à ses dépens, pourrait rendre possible la participation de ces étapes élémentaires à la réaction d'oxydation globale.

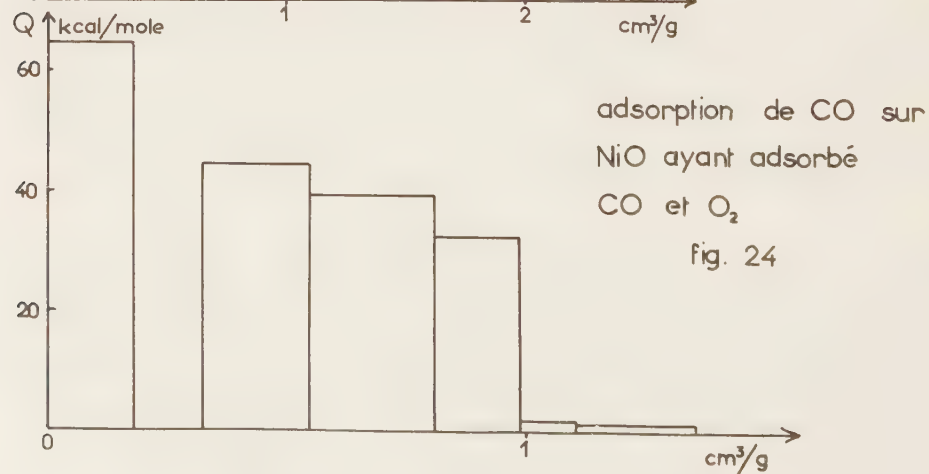
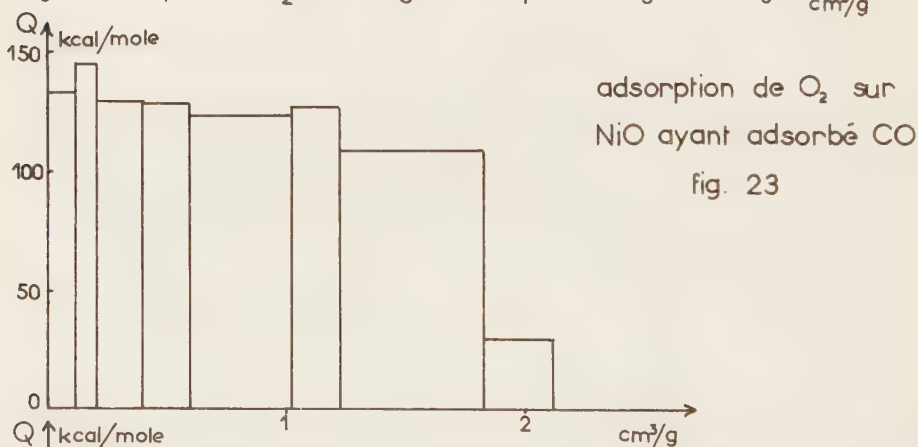
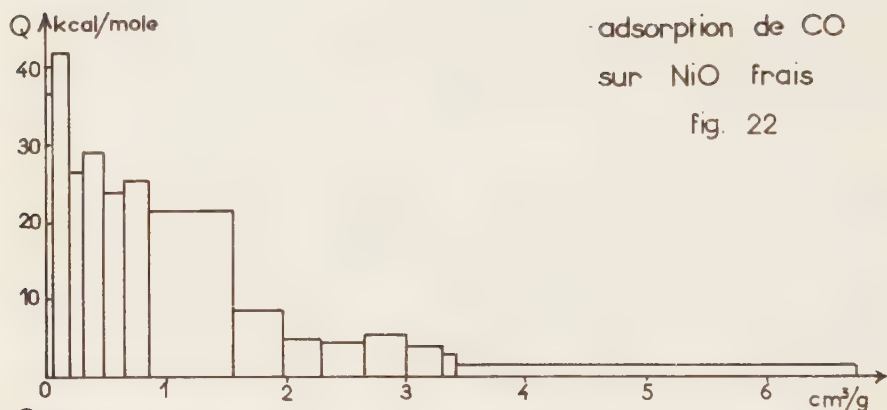
2. - Séquence II : CO , O_2 , CO .

a) L'oxyde de nickel frais est recouvert d'oxyde de carbone, à la pression limite de 35 mm Hg (figure 22). La mise sous vide de l'échantillon provoque un effet calorifique endothermique qui traduit le départ de la fraction de CO fixée réversiblement (³⁴).

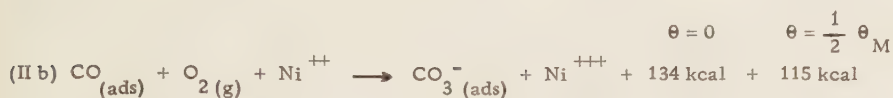


b) L'oxygène est alors très facilement fixé par l'oxyde (figure 23). Les chaleurs différentielles obtenues se placent sur un palier légèrement descendant dont l'ordonnée, à l'origine, est de 134 kcal/mole, la même que celle qui est observée dans l'étape c de la séquence précédente. Par contre, pour les dernières fractions, correspondant à une adsorption totale de 2,08 cm^3/g , la chaleur d'adsorption s'abaisse brutalement vers 25 kcal/mole.

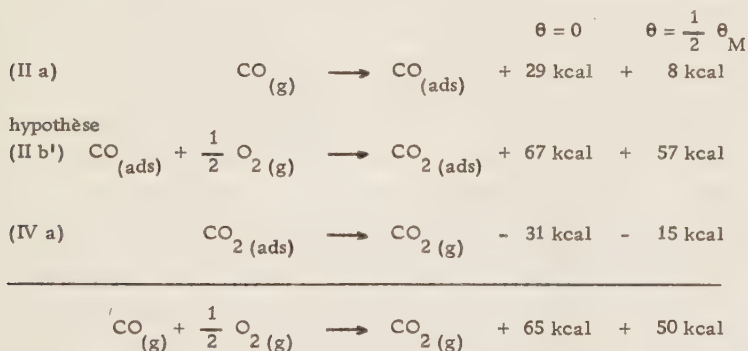
Cette courbe, tout comme celle de la figure 21, semble être caractéristique d'une réaction à la surface de l'oxyde, car la valeur de la chaleur différentielle et la forme de la courbe de décroissance de la chaleur sont très différentes de celles observées pendant l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde de nickel initial. L'augmentation très importante de la conductivité (³⁸) indique la formation d'un composé ionique. D'après les individualités en présence, celui-ci ne peut être que $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ ou $\text{O}^-_{(\text{ads})}$. La formation de $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ est exclue car l'adsorption de l'oxygène, pour donner cet ion, ne dégage que 60 kcal/mole (étape I a).



Il faut donc envisager la formation de $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, selon la réaction :



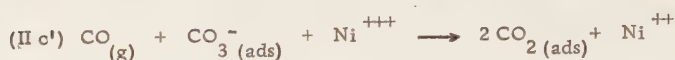
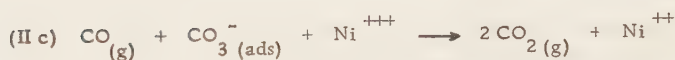
La formation de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$, pendant cette étape, bien que contredite par les mesures de conductivité (38) est possible pendant les premières introductions, d'après les résultats calorimétriques :



Cette réaction est, par contre, impossible pour des taux de recouvrement plus élevés. La concordance des résultats calorimétriques, pour un taux de recouvrement donné, avec les données thermochimiques, n'est donc pas suffisante pour que le mécanisme proposé soit accepté. L'accord peut être fortuit. Il est nécessaire que le mécanisme soit vérifié pour des taux de recouvrement variés et qu'il soit confirmé par d'autres méthodes expérimentales.

c) La mise sous vide de l'oxyde de nickel, contenant les ions complexes $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, se produit sans effet thermique. Il n'y a donc pas désorption. Ceci est en accord avec les résultats gravimétriques antérieurs (34). L'oxyde de carbone peut de nouveau être adsorbé ($1,34 \text{ cm}^3/\text{g}$) (figure 24). L'adsorption, qui correspond au modèle de la figure 11, est très lente. La chaleur différentielle (65 kcal/mole CO) est très supérieure à celle qui est obtenue pour l'adsorption de CO sur l'oxyde de nickel fraîchement préparé (étape II a : 29 kcal/mole). Il faut donc envisager l'action de l'oxyde de carbone sur un des produits adsorbés pour expliquer cette valeur élevée de la chaleur d'adsorption. Or, le seul composé présent à la surface, susceptible de réagir avec l'oxyde de carbone est $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$.

Les mécanismes possibles sont les suivants :

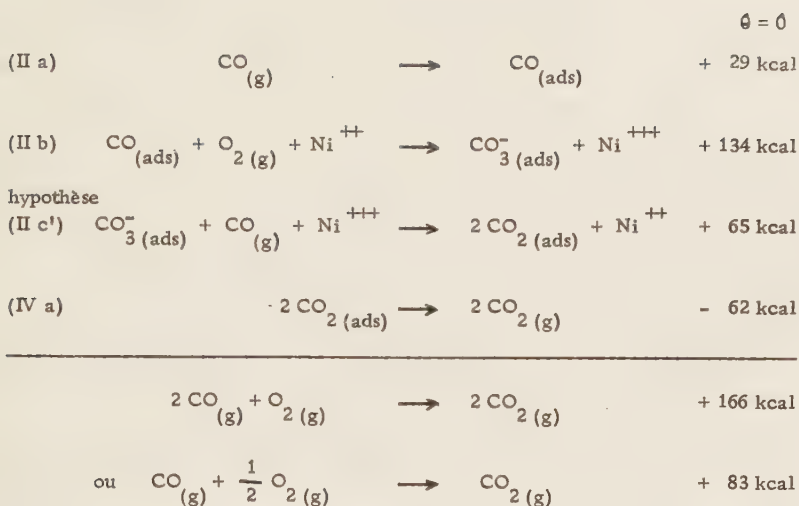


Il y a donc disparition de l'espèce ionique présente sur la surface pendant l'adsorption de CO sur l'oxyde de nickel contenant le complexe $CO_3^-(ads)$. Ceci est vérifié également par la diminution de la conductivité de l'échantillon (³⁸). Lorsque l'oxyde de carbone a été introduit, comme dans le cas des expériences calorimétriques, sous la pression maximale de 35 mm Hg, la conductivité diminue très notablement mais reste néanmoins plus élevée qu'elle ne l'était pour l'oxyde de nickel initial (³⁸). Pour que celle-ci soit retrouvée, il faut augmenter la pression de l'oxyde de carbone (⁵⁸). L'oxyde de carbone, introduit sous faible pression, ne fait donc pas disparaître toutes les espèces ioniques existant sur la surface. Une partie des ions $CO_3^-(ads)$, trop fortement liés à la surface, n'est pas convertie en gaz carbonique. Cette fraction doit correspondre aux ions $CO_3^-(ads)$ fixés sur le solide avec une énergie de 134 kcal/mole. Les équations thermochimiques suivantes permettent en effet de vérifier que ces ions $CO_3^-(ads)$ ne sont transformés ni en $CO_{2(g)}$ ni en $CO_{2(ads)}$:



hypothèse



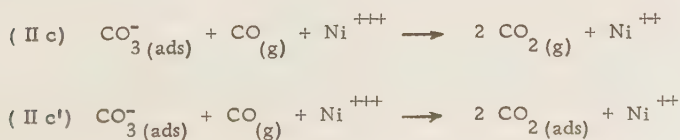


Les deux valeurs précédentes pour la chaleur de formation de CO_2 , en phase homogène, sont trop élevées.

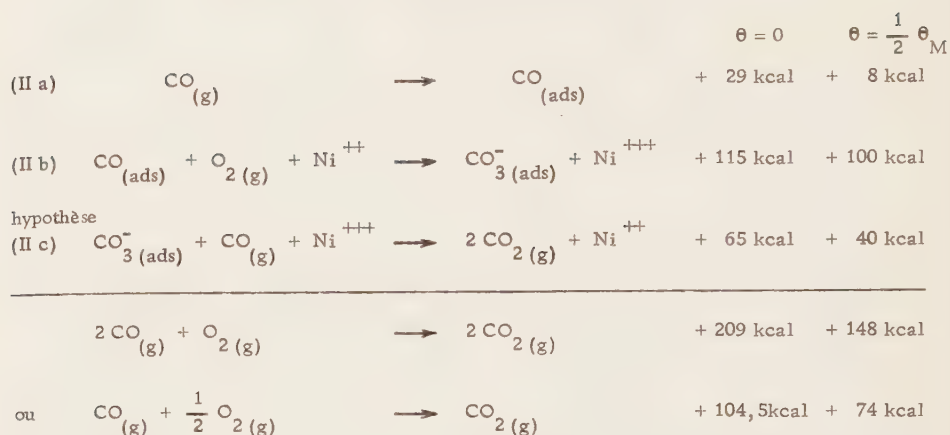
Les ions $\text{CO}_3^-(ads)$ qui sont fortement liés à la surface (134 kcal/mole) ne sont donc pas transformés par l'oxyde de carbone en CO_2 restant adsorbé ou non. Ils occupent définitivement les sites sur lesquels ils ont été formés et agissent comme un inhibiteur de la réaction d'oxydation.

Les premières quantités d'oxyde de carbone introduites au cours de l'étape II c réagissent avec des ions $\text{CO}_3^-(ads)$ moins fortement liés à la surface (avec une énergie de 115 kcal/mole, par exemple, c'est-à-dire correspondant à $\theta = \frac{1}{2} \theta_M$). Les fractions suivantes de CO convertissent en CO_2 les dernières portions du complexe qui sont liées avec la surface par une énergie inférieure ou égale à 100 kcal/mole.

Comme le gaz carbonique, formé pendant l'étape II c, peut soit rester adsorbé soit passer en phase gazeuse, il convient de vérifier successivement les deux hypothèses déjà avancées :

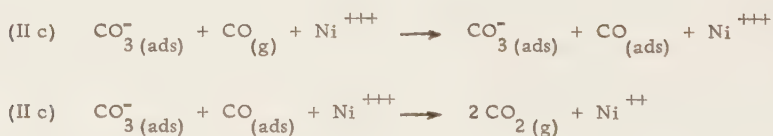


1. Le CO₂ formé passe en phase gazeuse :

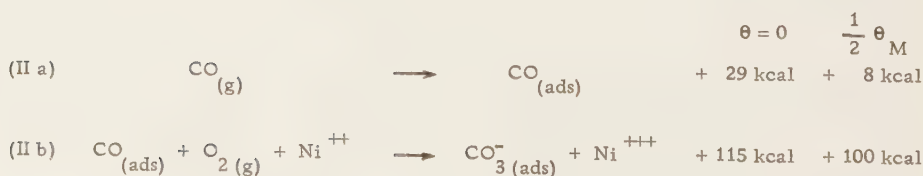


Ce mécanisme est donc impossible si l'ion $\text{CO}_3^-(ads)$ est lié à la surface de l'oxyde par une énergie de 115 kcal/mole. Par contre, sa probabilité s'accroît lorsque les énergies de liaison de $\text{CO}_3^-(ads)$ et de l'oxyde de carbone, avec le catalyseur, diminuent.

Comme il a été montré pendant la discussion de la séquence I, la méthode calorimétrique ne permet pas de savoir si le produit final d'une interaction est obtenu par action d'une espèce gazeuse sur une individualité adsorbée ou par réaction de deux individualités chimisorbées. Les équations suivantes sont donc également possibles :



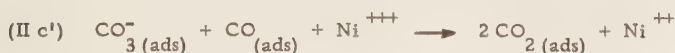
2. Le CO₂ formé reste adsorbé :



hypothèse

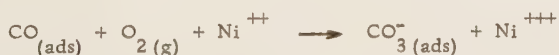


La probabilité de ce mécanisme décroît quand augmente le taux de recouvrement. Comme précédemment, il peut également être représenté au moyen d'un trajet réactionnel différent :



d) Conclusions : En résumé, la séquence II d'adsorptions conduit aux interactions suivantes :

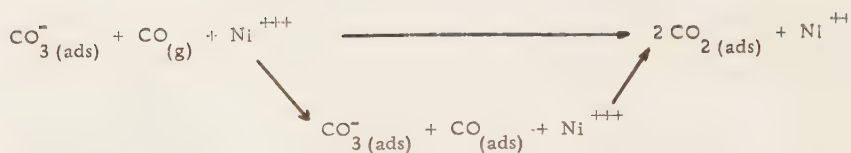
L'action de l'oxygène sur un oxyde de nickel contenant de l'oxyde de carbone préadsorbé, crée des ions complexes $CO_3^-(ads)$ sur la surface .



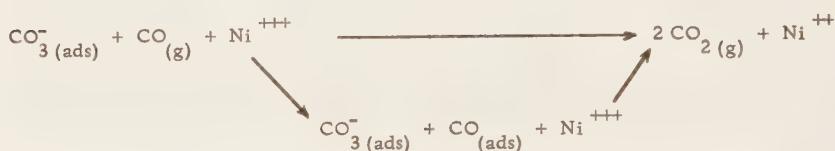
L'énergie de liaison de cet ion avec la surface a une grande influence sur sa réactivité.

Si $CO_3^-(ads)$ est lié au solide par une énergie élevée (134 kcal/mole CO), il n'est pas détruit par l'oxyde de carbone. Il peut être alors considéré comme un inhibiteur de la réaction d'oxydation car il empêche toute adsorption ou réaction ultérieure sur les sites qu'il occupe.

Si l'ion $CO_3^-(ads)$ est moins fortement adsorbé (115 kcal/mole), l'oxyde de carbone le transforme en gaz carbonique qui reste adsorbé.



Enfin, la fraction des ions complexes, la plus faiblement liée à la surface (100 kcal/mole), est immédiatement convertie en CO_2 à l'état gazeux, par l'action de l'oxyde de carbone.

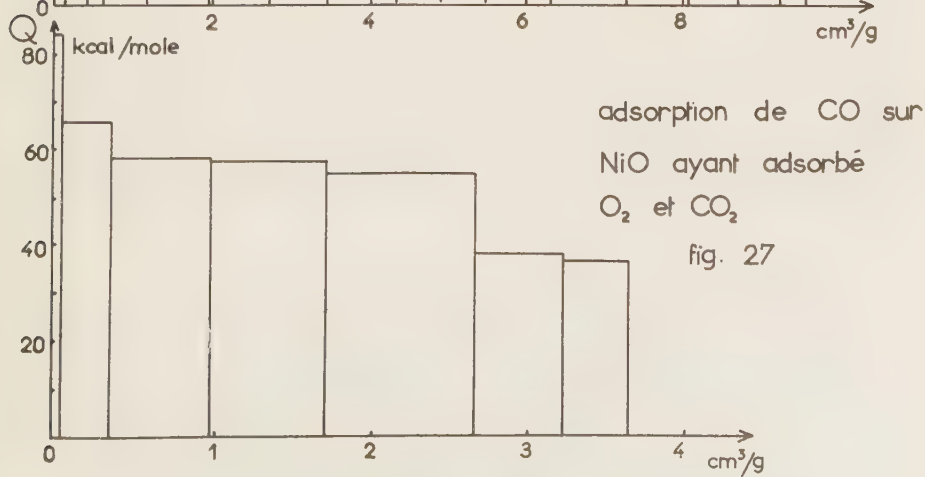
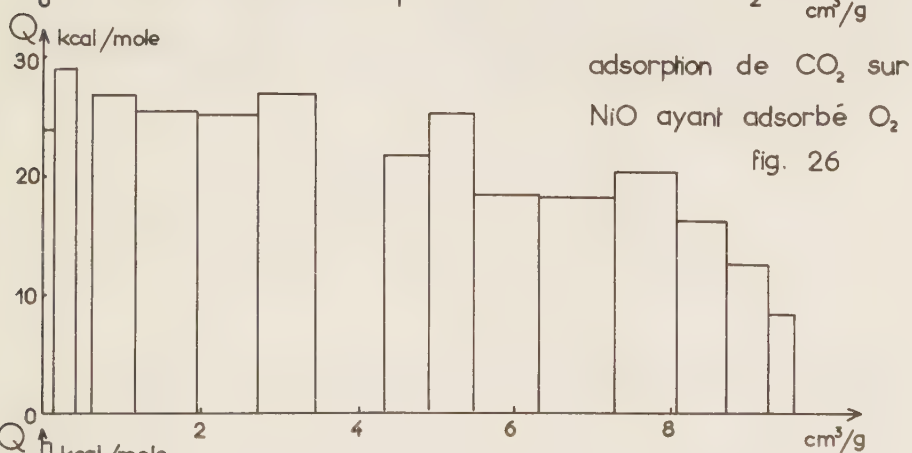
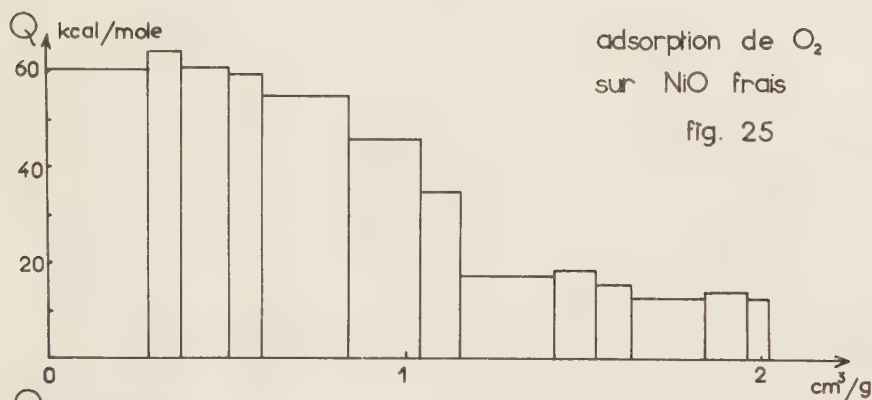


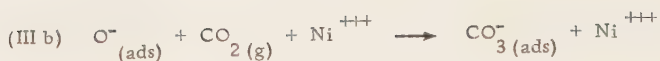
La formation de l'ion superficiel $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ constitue donc une des étapes intermédiaires de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone au contact de l'oxyde de nickel.

3.-Séquence III : O_2 , CO_2 , CO .

a) Cette séquence débute, comme la séquence I, par l'adsorption de l'oxygène (figure 25). Elle est suivie de la désorption de la fraction de ce gaz fixée réversiblement.

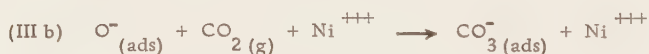
b) Il est possible alors d'adsorber sur l'oxyde de nickel une quantité importante de gaz carbonique (9,5 cm³/g à la pression limite de 55 mm Hg). Cette adsorption est très rapide (du type de la figure 10). La courbe extrapolée à l'origine donne une valeur initiale de 29 kcal/mole CO_2 (figure 26). La remise sous vide de l'échantillon produit un effet calorifique endothermique. Il y a donc une désorption. Celle-ci a d'ailleurs été également constatée par gravimétrie (³⁸). L'adsorption du gaz carbonique se fait sans variation du nombre de trous positifs, car il n'y a pas de modification de la conductivité ni après l'adsorption ni après la désorption de CO_2 (³⁸). Il faut donc admettre soit que le gaz carbonique s'est fixé sur d'autres sites que ceux recouverts par l'oxygène pendant l'étape III a, soit qu'il a réagi avec les ions $\text{O}^-(\text{ads})$ pour former le complexe $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ superficiel.





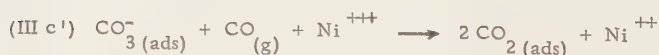
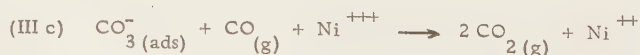
c) L'oxyde de carbone peut encore se fixer sur la surface en quantités assez importantes ($3,6\text{ cm}^3/\text{g}$). La valeur, extrapolée à l'origine, de la chaleur différentielle est de 65 kcal/mole (figure 27). Cette chaleur est bien différente de celle qui est trouvée pour l'adsorption de CO sur l'oxyde de nickel initial (étape II a : 29 kcal/mole) ou sur l'oxyde de nickel recouvert d'oxygène (étape I b : 76 kcal/mole). Par contre, elle est identique à celle qui a été obtenue lors de l'étape II c et qui a été décrite comme étant la destruction de $CO^-_{3(ads)}$ par l'oxyde de carbone pour donner le gaz carbonique. De même, les chaleurs correspondant à un taux de recouvrement approximativement égal à la moitié du recouvrement maximal atteint sont identiques (40 kcal/mole) pendant les adsorptions II c et III c.

Il faut donc admettre que, pendant l'étape III b, la réaction superficielle suivante s'est produite sur la surface :



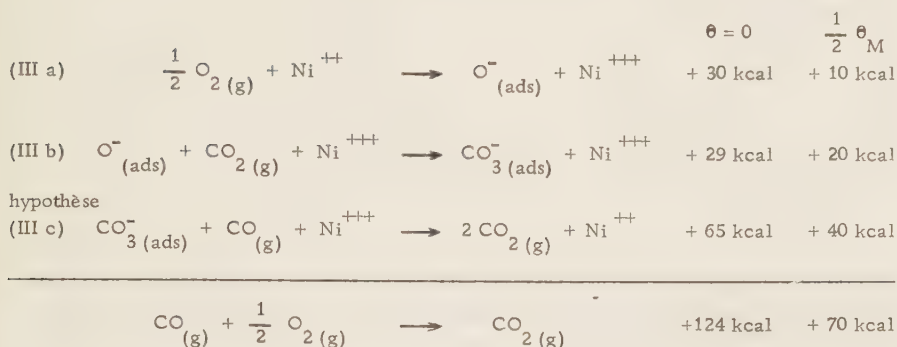
La réaction III b' étant exclue, il ne reste plus d'ions $O^-_{(ads)}$ sur la surface.

Pendant l'adsorption ultérieure d'oxyde de carbone (étape III c), une certaine quantité de gaz carbonique est condensée dans le piège refroidi par de l'azote liquide (³⁸) (⁵⁶). Selon que le CO_2 engendré passe en phase gazeuse ou reste adsorbé, l'action de l'oxyde de carbone peut s'expliquer au moyen des deux mécanismes suivants :



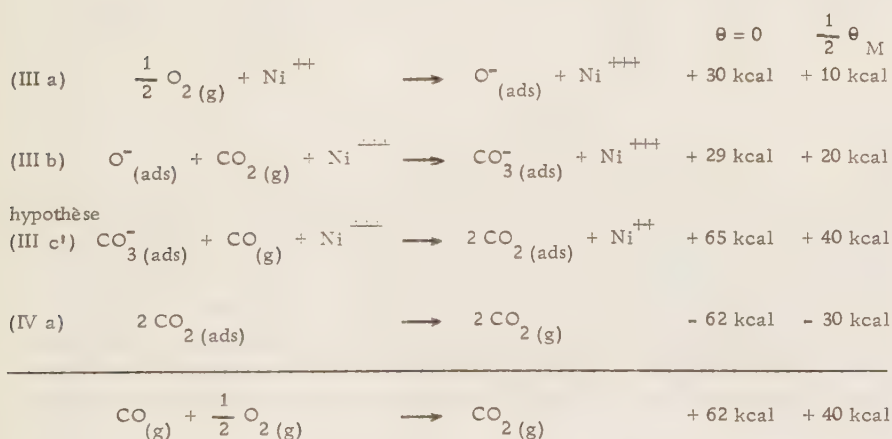
Les résultats calorimétriques permettent de vérifier la probabilité de ces deux schémas réactionnels :

1. Le CO_2 formé passe dans la phase gazeuse :



Comme la thermicité de la réaction d'oxydation de CO, réalisée en phase homogène, est de 68 kcal/mole, la désorption du gaz carbonique produit suivant le mécanisme précédent n'est possible que pour des taux de recouvrement élevés. Les individualités participant à ce mécanisme ($\text{O}^-_{(\text{ads})}$ puis $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$) doivent donc être faiblement liées à la surface.

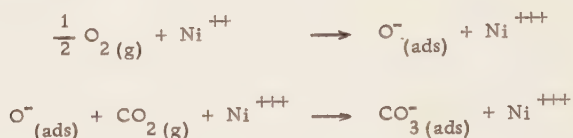
2. Le CO_2 formé reste adsorbé :



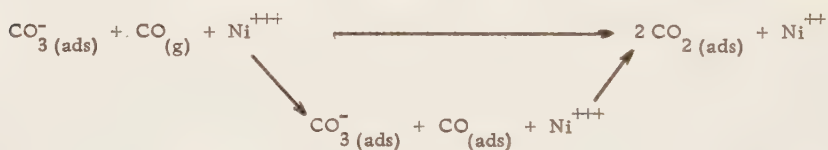
Ce mécanisme selon lequel le CO_2 engendré par la conversion de $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$ reste adsorbé, ne peut se produire que sur les sites les plus réactifs de la surface. Ceux-ci ne permettent pas d'interactions ultérieures et ne participent donc pas au mécanisme global de la réaction catalytique.

Comme dans le cas des trajets réactionnels précédents, la calorimétrie n'indique pas si l'oxyde de carbone, qui transforme l'ion $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$ est à l'état adsorbé ou gazeux.

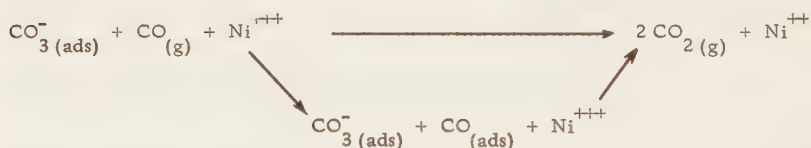
d) Conclusions : La séquence III d'adsorptions conduit aux interactions suivantes :



Si le complexe superficiel est assez fortement lié à la surface, il est converti par l'oxyde de carbone en gaz carbonique qui reste adsorbé sur des sites inhibés pour toute action ultérieure :



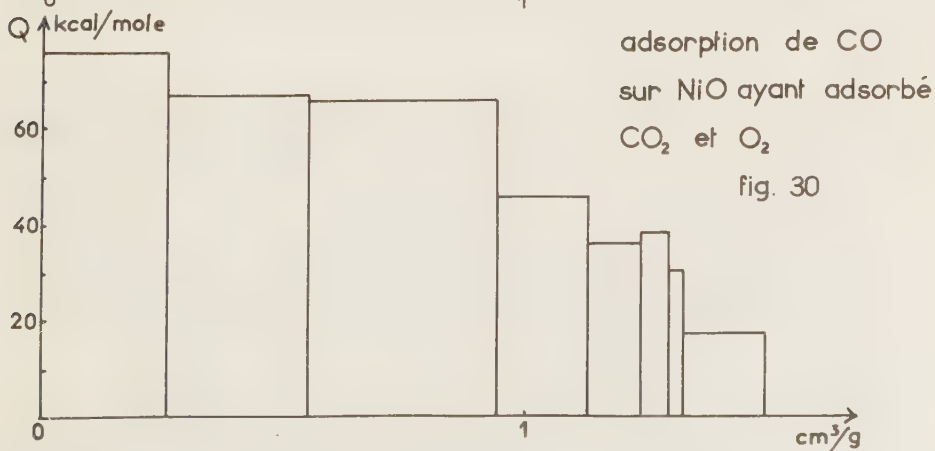
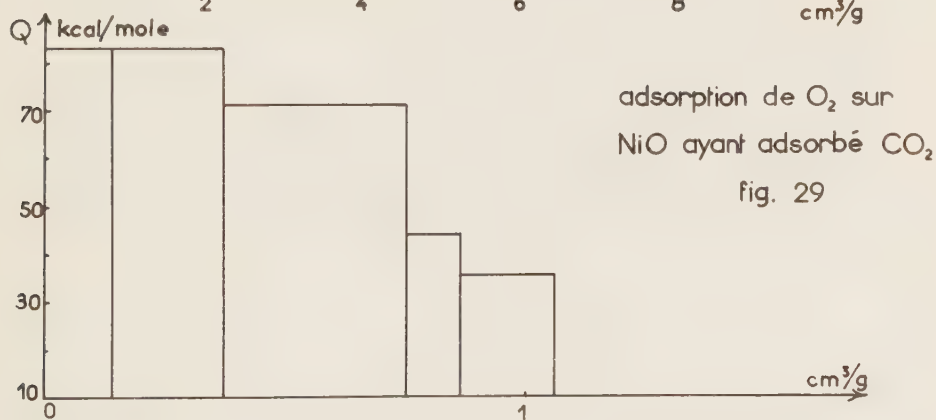
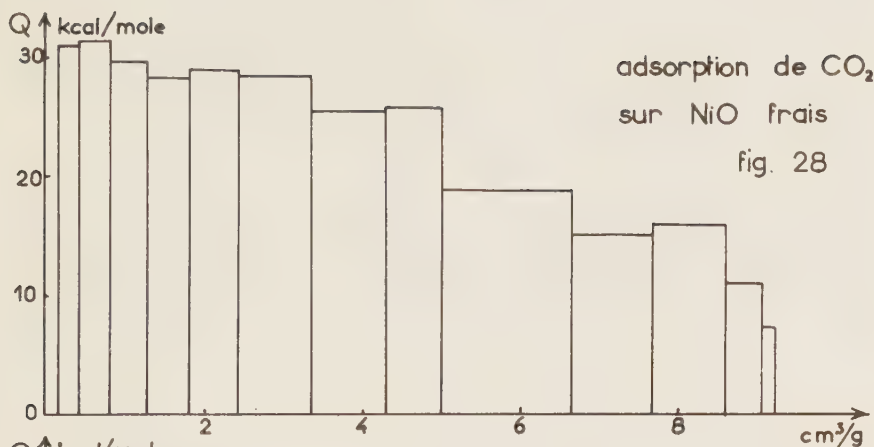
Par contre, si cet ion est plus faiblement lié à la surface, le gaz carbonique engendré peut se désorber :



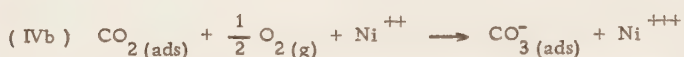
Pendant la réaction d'oxydation, la pression partielle du gaz carbonique est toujours très faible, car l'appareillage utilisé comporte un piège refroidi par de l'azote liquide. Par suite, l'importance de ces étapes est pratiquement nulle pendant l'évolution de la réaction. Cependant, l'ion complexe $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, formé par l'action du gaz carbonique sur les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$, se comporte exactement comme celui engendré lors de la séquence II. La séquence III confirme donc les résultats des adsorptions précédentes.

4. - Séquence IV : CO_2 , O_2 , CO .

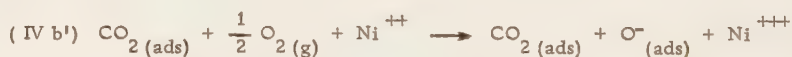
a) Le gaz carbonique est admis sur l'oxyde de nickel jusqu'à obtention d'une pression gazeuse finale de 55 mm Hg (figure 28). 9,4 cm³/g sont ainsi fixés sur la surface. La mise sous vide du solide à 30°C provoque la désorption de la fraction réversible de CO_2 (³⁸).



b) Une faible quantité d'oxygène (1,08 cm³/g) peut ensuite être adsorbée, sous une pression de 12 mm Hg. Les premiers incréments de volume sont fixés très rapidement (courbes du type de la figure 10). Par contre, l'adsorption des fractions suivantes est très lente (les courbes ressemblent au modèle de la figure 11). La courbe de chaleur différentielle (figure 29) est rapidement décroissante. Son ordonnée à l'origine est de 83 kcal/mole O₂. Comme l'adsorption directe de l'oxygène sur l'oxyde de nickel fraîchement préparé, ne dégage, pour les premières fractions, que 60 kcal/mole, il faut supposer que les premiers incréments de volume d'oxygène, introduits pendant l'étape IV b, qui produisent des chaleurs élevées et s'adsorbent très rapidement, ont réagi avec une fraction du gaz carbonique adsorbé :



Les fractions suivantes de l'oxygène se fixent beaucoup plus lentement sur la surface. Il semblerait donc qu'il n'y ait pas interaction. Les chaleurs d'adsorption, mesurées alors (40 kcal/mole) sont très proches de celles qui correspondent à l'adsorption de l'oxygène sur l'oxyde de nickel frais, pour des taux de recouvrement, en oxygène, comparables (1 cm³/g).



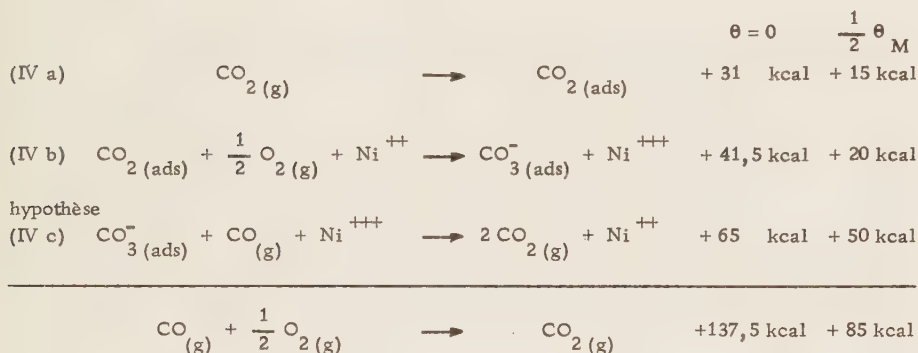
A la fin de l'étape IV b, les espèces suivantes : CO_{2(ads)}, CO_{3(ads)}⁻, O_(ads)⁻ seraient donc présentes sur la surface.

c) Une petite quantité d'oxyde de carbone peut ensuite être adsorbée par la surface (1,50 cm³/g), à la pression limite de 35 mm Hg. La courbe de chaleur différentielle (figure 30), après une valeur initiale de 76 kcal/mole CO, présente un palier horizontal qui correspond à 65 kcal/mole, puis s'abaisse vers des valeurs plus faibles. Des chaleurs identiques ont déjà été obtenues lors d'adsorptions précédentes. L'action de l'oxyde de carbone sur le catalyseur contenant de l'oxygène adsorbé au préalable (I b) a produit une chaleur de 76 kcal/mole et la valeur de 65 kcal/mole a été trouvée par l'action de CO sur le complexe CO_{3(ads)}⁻ (cas des étapes II c et III c). Il semble que pendant l'étape IV c, il y ait d'abord action de l'oxyde de carbone sur les ions O_(ads)⁻, puis réaction de CO avec l'ion CO_{3(ads)}⁻. Ceci confirmerait donc la formation de CO_{3(ads)}⁻ pendant l'étape IV b.

Le gaz carbonique engendré par la destruction de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, peut rester adsorbé ou passer à l'état gazeux.

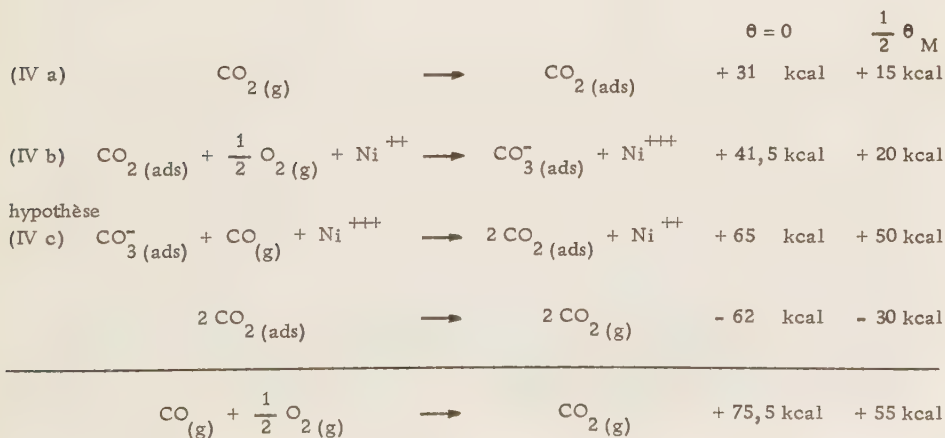
Les résultats calorimétriques doivent permettre de vérifier ces hypothèses :

1. Le CO_2 formé passe en phase gazeuse :



Ce mécanisme doit être rejeté. De plus, il n'y a pas de gaz carbonique condensé dans le piège pendant et après l'introduction de l'oxyde de carbone (⁵⁸).

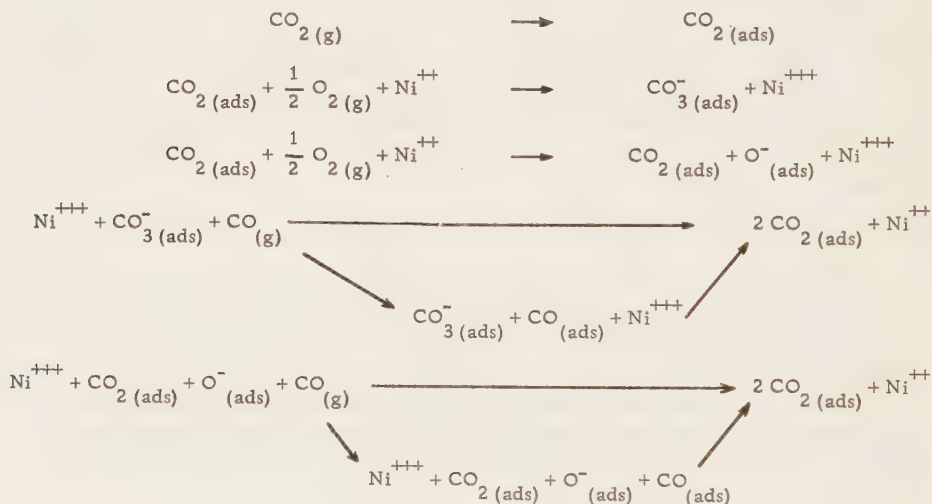
2. Le CO_2 formé reste adsorbé :



La formation du complexe superficiel $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est donc compatible avec les résultats calorimétriques, pour les premières introductions d'oxygène, dans l'étape IV b. Par contre, elle devient improbable lorsque le taux de recouvrement en oxygène

devient plus élevé. Mais la destruction de ce complexe par l'oxyde de carbone conduit au gaz carbonique qui reste adsorbé et qui inhibe les sites pour toute réaction ultérieure.

d) Conclusions : La séquence IV conduit aux processus élémentaires suivants :



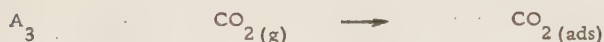
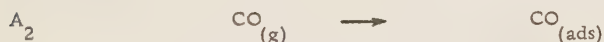
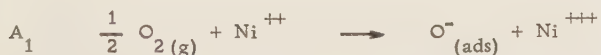
En résumé, les adsorptions réalisées dans cette séquence permettent de conclure qu'une très faible partie du gaz carbonique adsorbé peut être transformée en $\text{CO}_3^-(\text{ads})$. Cependant, il n'est pas possible d'admettre que cette fraction de gaz carbonique puisse constituer un chaînon intermédiaire de la conversion de l'oxyde de carbone. En effet, les ions $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, ainsi engendrés, ne peuvent conduire, par action ultérieure de l'oxyde de carbone, qu'au gaz carbonique à l'état adsorbé. Comme la destruction d'un ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ provenant d'une molécule de $\text{CO}_2(\text{ads})$ conduit à deux $\text{CO}_2(\text{ads})$, ces interactions entraînent, au contraire, un empoisonnement progressif de certaines fractions de la surface de l'oxyde de nickel.

C - RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.

L'étude de l'adsorption sur l'oxyde de nickel, par séquences successives des différents gaz, réactifs et produit de

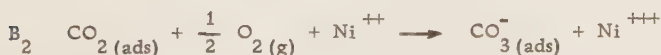
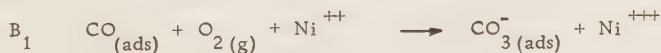
la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, a permis d'établir les différents types d'interactions superficielles qui peuvent se produire concurremment, pendant la réaction d'oxydation. Seules les interactions qui conduisent au CO_2 gazeux sont susceptibles d'intervenir dans le mécanisme réactionnel. D'autres réactions produisent, au contraire, une inhibition progressive de la surface. Comme certaines étapes ont été retrouvées dans plusieurs séquences, il est nécessaire de regrouper l'ensemble des réactions superficielles.

Tous les gaz en présence s'adsorbent sur la surface de l'oxyde :



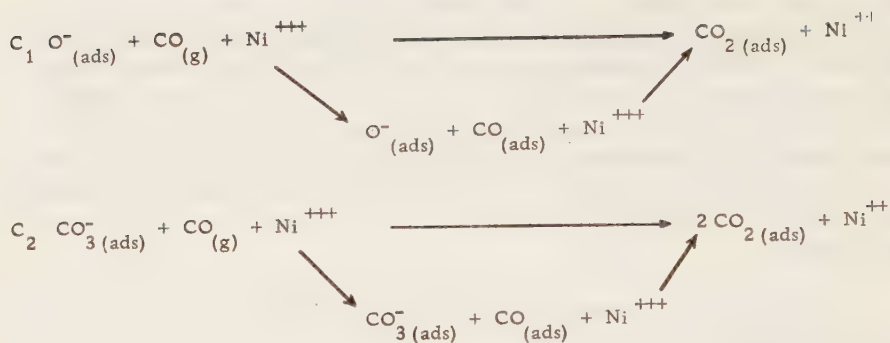
L'adsorption A_3 peut ne pas avoir d'importance pratique, car la pression partielle du gaz carbonique est toujours très faible, quand un piège à azote liquide est disposé dans le circuit réactionnel.

Plusieurs réactions font intervenir un gaz et une espèce adsorbée et conduisent à l'ion superficiel intermédiaire $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$:



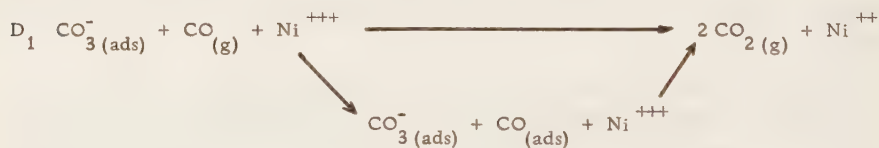
De même que A_3 , la réaction B_3 peut ne pas prendre une part effective à l'évolution réelle de la réaction. Une fraction des ions $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ liée très rigidement à la surface (134 kcal/mole CO) n'est pas transformée en gaz carbonique par l'oxyde de carbone. Elle constitue un inhibiteur de l'oxydation catalytique.

Deux processus conduisent au gaz carbonique à l'état adsorbé :



Il est nécessaire que la liaison de $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$ avec la surface soit de l'ordre de 115 kcal/mole CO pour que cette seconde étape puisse s'effectuer. Le gaz carbonique adsorbé occupe définitivement les sites sur lesquels il est formé (la réaction B₂ précédente conduit exclusivement à la formation de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ par l'intermédiaire de $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$). Ces sites ne peuvent plus participer au mécanisme réactionnel. Le gaz carbonique chimisorbé sur la surface est un inhibiteur de la réaction d'oxydation.

Enfin, la fraction des ions $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$, qui est plus faiblement liée à la surface (100 kcal/mole CO), peut être convertie immédiatement en gaz carbonique :



Les interactions précédentes ont été déduites de l'adsorption des différents gaz, par séquences successives, sur l'oxyde de nickel stoechiométrique. Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux de STONE⁽⁵⁶⁾, sur un film d'oxyde de nickel, préparé par oxydation contrôlée du nickel à 300°C.

Bien que les chaleurs d'adsorption et d'interaction, signalées par cet auteur, soient des chaleurs intégrales, et non pas différentielles comme dans notre cas, la concordance des deux séries de mesures est assez souvent remarquable.

Les séquences III et IV conduisent aux mêmes résultats pour les deux oxydes. Il semble néanmoins que la formation de $\text{CO}^-_{3(\text{ads})}$ soit plus facile sur le film d'oxyde de nickel que sur l'oxyde stoechiométrique.

L'action de l'oxygène sur l'oxyde de carbone pré-adsorbé conduit à la formation sur les deux oxydes de l'ion $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$. La chaleur moyenne de l'interaction est de 100 kcal/mole sur le film d'oxyde de nickel. De même, pour que le complexe superficiel $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ puisse participer à la réaction d'oxydation, il faut que sa chaleur de formation sur l'oxyde de nickel stoechiométrique soit proche de cette valeur (séquence II).

Seule, la séquence I d'adsorptions conduit à des résultats très différents selon l'oxyde utilisé. La chaleur d'interaction de l'oxyde de carbone avec les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$, formés sur le film d'oxyde de nickel, est de 88 kcal/mole. Elle correspond à la formation de l'ion $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ (chaleur de formation calculée : 82 kcal/mole). STONE a également calculé la chaleur qui devrait être obtenue pendant cette étape pour que l'existence de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ puisse être admise. Elle est de 73 kcal/mole. La même réaction réalisée sur l'oxyde de nickel stoechiométrique conduit au gaz carbonique adsorbé, et le dégagement de chaleur est de 76 kcal/mole. Par suite, bien que les mécanismes soient alors très différents, les données énergétiques sont néanmoins concordantes.

La cause de l'évolution différente de cette séquence d'adsorptions doit être recherchée dans le comportement de l'oxyde de carbone à l'égard des deux oxydes de nickel. L'énergie de la liaison de ce gaz avec la surface est très différente suivant l'oxyde employé (Chapitre II). Que la surface soit recouverte, ou non, d'oxygène, l'oxyde de carbone se fixe sur l'oxyde de nickel stoechiométrique en dégageant une chaleur plus faible que sur le film d'oxyde. La formation du complexe $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, aux dépens de l'oxygène adsorbé, suppose l'action d'une molécule de CO sur deux ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$. Il est probable que, dans le cas de l'oxyde stoechiométrique, la faible valeur de l'énergie reliant CO à la surface empêche une telle réaction. L'oxyde de carbone réagit alors avec un seul ion $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ pour donner $\text{CO}_{2(\text{ads})}$.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE CATALYSÉE PAR UN OXYDE DE NICKEL FRAICHEMENT PRÉPARÉ

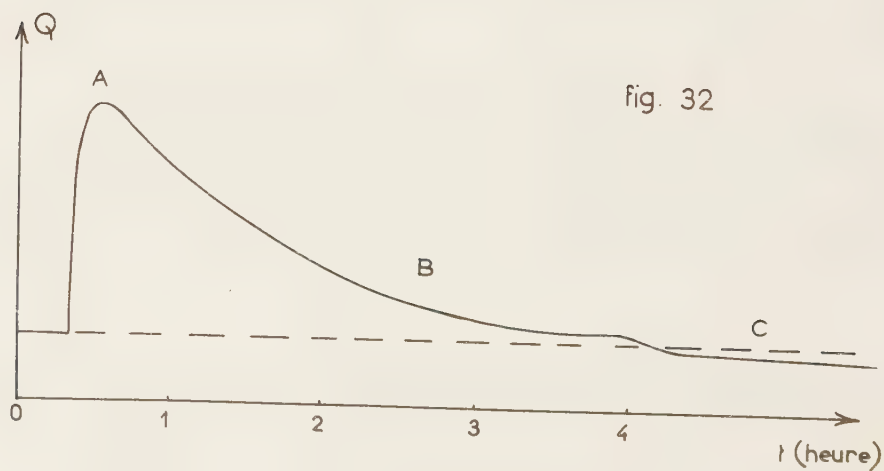
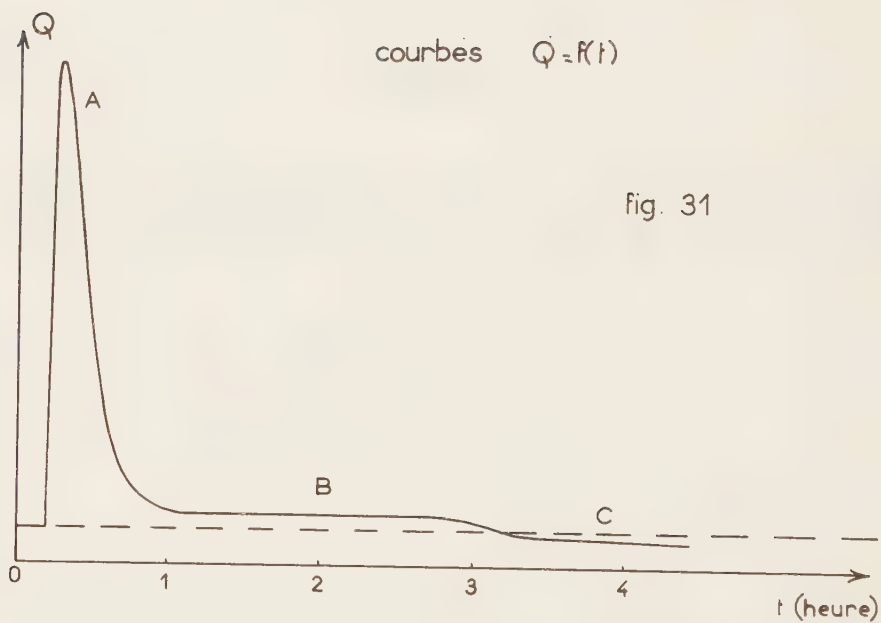
A - INTRODUCTION

Lorsque le mélange stoechiométrique $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ est mis au contact de l'oxyde de nickel, toutes les espèces chimiques adsorbées dont l'existence a été déterminée peuvent être présentes simultanément. Il est nécessaire d'étudier, par microcalorimétrie, la réaction d'oxydation elle-même, afin d'établir si une espèce adsorbée prédomine et si un type d'interaction peut l'emporter sur un autre.

L'importance relative de chaque individualité superficielle est précisée en réalisant la réaction sur un oxyde de nickel ayant adsorbé au préalable l'un ou l'autre des réactifs ou le produit de l'oxydation. En recouvrant ainsi d'une seule espèce adsorbée, les fractions les plus réactives de la surface, il est possible de déterminer l'influence exercée par cette individualité sur l'évolution de la réaction.

B - DISCUSSION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.

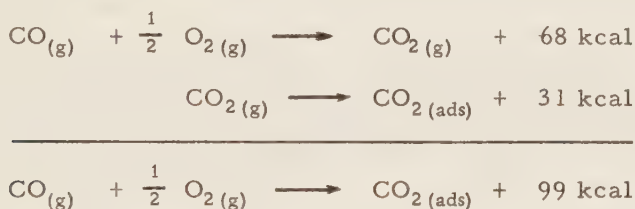
La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone est réalisée en introduisant de petites quantités de mélange stoechiométrique d'oxygène et d'oxyde de carbone, au contact de 250 mg d'oxyde de nickel, protégé des vapeurs de mercure par un piège refroidi à l'azote liquide. Il est ainsi possible de



suivre, en fonction du nombre d'incréments de volume du mélange réactionnel, l'évolution de la chaleur de réaction catalysée par l'oxyde de nickel contenant, ou non, des espèces préadsorbées.

La chaleur de la réaction, réalisée en phase homogène, est de 68 kcal/mole CO ⁽⁴⁵⁾ (⁵⁷). La réaction catalysée présente une exothermicité identique. En effet, un catalyseur n'influe par sur l'énergie du phénomène global.

Cependant, il est vraisemblable qu'une partie au moins du gaz carbonique engendré reste fixé sur la surface. Si tout le gaz carbonique reste adsorbé, la chaleur de la réaction doit être de 99 kcal/mole :



Suivant le taux de désorption du gaz carbonique, formé pendant la réaction de chaque incrément de volume du mélange stoechiométrique, la chaleur de la réaction peut donc être comprise entre 68 kcal/mole et 99 kcal/mole CO.

L'évaluation de ces chaleurs présente de grandes difficultés. L'examen des courbes chaleur-temps, enregistrées par le suiveur de spot (figures 31 et 32) montre qu'elles sont complexes. Il se produit d'abord un dégagement plus ou moins rapide d'énergie (A) puis un phénomène exothermique lent (B) qui doit correspondre à la réaction des dernières fractions de l'incrément de volume du mélange stoechiométrique introduit, enfin un phénomène endothermique très lent (C) dû à une désorption. Les phénomènes B et C, qui provoquent des déplacements en sens inverse du spot du galvanomètre, se produisent souvent simultanément. Une compensation des effets thermiques inverses en résulte et il apparaît, sur la courbe chaleur-temps enregistrée, un palier qui ne traduit pas l'équilibre de calorimètre c'est-à-dire la fin de la réaction de l'incrément de volume introduit, mais la compensation des deux phénomènes concurrents. Comme il est difficile de distinguer ce pseudo-équilibre de l'équilibre vrai du calorimètre après la fin de la réaction, la précision de la mesure des chaleurs de réaction est parfois assez peu satisfaisante.

Enfin, l'aspect des courbes chaleur-temps enregistrées se modifie pour les différents incréments de volume de

mélange réactionnel. Pour les premières introductions (figure 31), les courbes atteignent des ordonnées élevées et traduisent des cinétiques rapides de la réaction. Pendant les introductions ultérieures, elles deviennent progressivement plus allongées (figure 32). Il est très probable que ces modifications mettent en évidence un ralentissement de la vitesse de la réaction, produite au contact d'un catalyseur ayant déjà transformé un certain nombre d'incrément de volume de mélange stoechiométrique. L'évolution, du type de la figure 31 à celui de la figure 32, est, dans tous les cas, très progressive avec le nombre d'incrément ajoutés.

Il est intéressant de pouvoir définir de façon précise cette évolution. L'intégrateur numérique, qui est mis en marche lors de l'introduction d'un incrément de volume, donne à chaque instant la surface de la portion de la courbe enregistrée par le suiveur de spot. Lorsque la réaction de l'incrément de volume est terminée, le spot revient à sa position initiale et le nombre A indiqué alors par l'intégrateur correspond à l'aire totale de la courbe enregistrée et, par suite à la chaleur de la réaction de l'incrément. Le rapport $Q\% = 100 \cdot a/A$ du nombre a indiqué par l'intégrateur à un instant quelconque de la réaction de l'incrément et de la valeur finale A, définit donc la fraction de la surface totale de la courbe inscrite à cet instant. La variation de ce rapport, en fonction du temps, ($Q\% = f(t)$) dépend de la forme (figures 31 et 32) de la courbe chaleur-temps, inscrite par le suiveur de spot, pendant la réaction de l'incrément de volume considéré. Cependant, cette courbe ne traduit pas la cinétique vraie de la réaction, car le calorimètre ne transmet pas de façon instantanée la chaleur produite dans les cellules. En effet, l'équation générale reliant la chaleur dégagée et la courbe enregistrée est ⁽³¹⁾ :

$$Q_t^{t'} = \frac{p}{g} \int_t^{t'} \Delta dt + \frac{\mu}{g} \int_t^{t'} d\Delta$$

où p, g, μ sont des constantes et Δ est la déviation du galvanomètre à un instant quelconque.

L'intégrale de la courbe, dont la valeur à chaque instant est donnée par la lecture de l'intégrateur, ne représente la chaleur dégagée dans le calorimètre que si le deuxième terme est nul, donc si $d\Delta = 0$. Il faut par conséquent que le galvanomètre soit revenu à sa position initiale pour que cette condition soit réalisée.

Le deuxième terme, difficile à évaluer, représente la chaleur accumulée dans la cellule et entre l'enceinte interne et l'enceinte externe du calorimètre, chaleur qui ne peut disparaître que lorsque le phénomène thermique existant dans la cellule a lui-même disparu. Cependant, ce terme est relié à la forme de la courbe chaleur-temps.

Les courbes $Q \% = f(t)$, ainsi obtenues, ne représentent donc pas strictement la cinétique de la réaction. Elles traduisent, cependant, l'évolution de la réaction d'oxydation pour chaque incrément de volume du mélange réactionnel.

C - REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE, SUR L'OXYDE DE NICKEL FRAICHEMENT PREPARE.

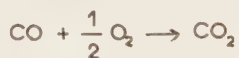
1. - Etude des chaleurs différentielles de réaction (figure 33).

La courbe représentant la chaleur différentielle de la réaction en fonction des quantités croissantes de mélange stoechiométrique se présente sous la forme d'un palier peu régulier et légèrement descendant dont l'ordonnée est comprise entre 90 kcal/mole et 70 kcal/mole CO.

Dès les premières fractions, la chaleur enregistrée est supérieure à la chaleur d'adsorption de l'un ou l'autre des gaz purs présents (tableau 1 : adsorption de $O_2(g)$: 60 kcal/mole ; adsorption de $CO(g)$: 29 kcal/mole). Ces premières valeurs sont probablement les plus exactes car le phénomène endothermique C (figures 31 et 32) n'intervient pas encore. Ainsi la réaction se produit déjà pour les toutes premières fractions du mélange réactionnel. Or, le volume d'un incrément de volume du mélange utilisé est faible ($0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$) et correspond à un taux de recouvrement $\theta = 10^{-3}$ environ pour l'un et l'autre gaz (en supposant que $\theta = 1$ pour $43 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'oxyde de carbone et $21,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'oxygène) (⁵⁸). Les espèces adsorbées se trouvent donc statistiquement à grande distance les unes des autres. Il faut admettre que pour ces toutes premières introductions, le mécanisme réactionnel fait intervenir une individualité chimisorbée et une molécule en phase gazeuse ou que la mobilité de toutes les espèces adsorbées est très grande.

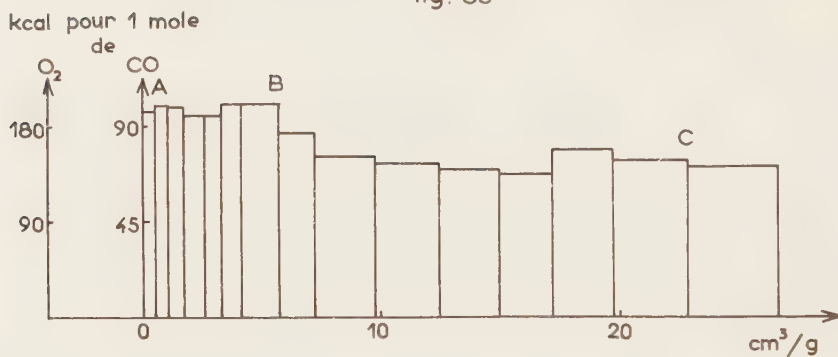
Les valeurs de la chaleur différentielle de réaction sont situées, pour les premiers incréments du mélange, au-dessus de 68 kcal/mole CO. Les courbes chaleur-temps qui évoluent du modèle de la figure 31 à celui de la figure 32, indiquent, d'ailleurs, que la désorption du gaz carbonique est faible car le phénomène endothermique C est peu important. Les chaleurs les plus élevées (90 kcal/mole CO) ont été trouvées pendant la réaction des premières quantités introduites et elles s'abaissent progressivement pour les incréments suivants. Ceci montre que la désorption du gaz carbonique formé, qui est très faible pendant les premières introduc-

chaleur dégagée par la réaction



au contact de l'oxyde de nickel

fig. 33

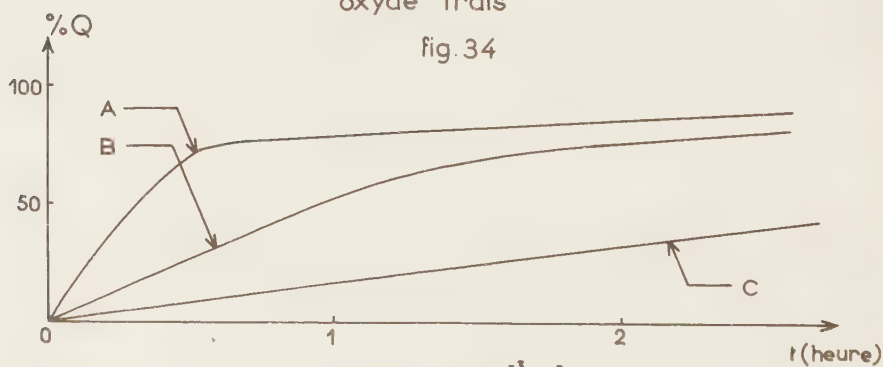


courbes cinétiques traduisant

l'évolution des courbes $Q = f(t)$

oxyde frais

fig. 34



courbe A : $400 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$

courbe B : $5690 \cdot 10^{-3}$

courbe C : $22680 \cdot 10^{-3}$

tions, devient plus facile avec l'introduction de quantités croissantes du mélange. Le recouvrement de la surface par $\text{CO}_2(\text{ads})$ doit donc augmenter avec le nombre des incréments de volume du mélange stoechiométrique.

2. - Etude des courbes cinétiques (figure 34)

Les courbes cinétiques A, B, C (figure 34) traduisent la forme des courbes chaleur-temps, enregistrées par le suiveur de spot, après l'introduction des incréments de volume (non successifs) A, B, C du mélange réactionnel, signalés sur la courbe de la chaleur différentielle de la réaction (figure 33).

Les volumes, indiqués sous la figure 34, précisent la quantité totale du mélange stoechiométrique qui a déjà été introduite, par fractions successives, au contact du catalyseur, avant l'incrément considéré A, B ou C.

La forme des courbes A, B, C diffère. La courbe A, par exemple, présente, pour une durée égale, des ordonnées toujours supérieures à celles des courbes B ou C. La fraction de la surface totale (Q %) comprise sous la portion de la courbe chaleur-temps, enregistrée après l'introduction de l'incrément de volume A, est toujours supérieure aux fractions de surface correspondant à la transformation de B ou de C pendant une même durée.

Pendant la réaction de l'incrément A, l'activité de l'oxyde de nickel est donc supérieure à celle se manifestant pour les incréments B ou C. De même, le catalyseur transforme plus rapidement la fraction B que la fraction C.

Il faut d'ailleurs remarquer que les courbes $Q \% = f(t)$, correspondant aux incréments introduits après la fraction C, restent identiques à celle obtenue pour C. Cette courbe caractérise donc une activité minimale de l'oxyde de nickel, pour la réaction d'oxydation réalisée par incréments successifs, dans le microcalorimètre.

La diminution de l'activité du solide ne peut être expliquée que par une altération progressive de la surface de l'oxyde. Les sites les plus actifs qui participent à la réaction des premières fractions ne semblent plus intervenir pour les introductions suivantes. La surface est graduellement inhibée. La recherche des différents types d'interactions entre les réactifs, en présence du catalyseur (Chapitre III) a montré

que cette inhibition peut être provoquée par l'existence sur les sites les plus actifs de deux espèces chimisorbées stables : $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ et $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$. Dès les premières introductions, les deux réactifs gazeux, CO et O_2 , se trouvent au contact de l'oxyde de nickel. Une fraction de l'oxyde de carbone peut être adsorbée sur des places très actives de la surface et par action ultérieure de l'oxygène, elle est transformée en $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ fortement lié au solide. De telles places deviennent, de ce fait, inactives. De même, les premières fractions de l'oxygène qui s'adsorbent sous forme d'ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$, réagissent ensuite avec CO , pour conduire au gaz carbonique fortement lié qui est un inhibiteur de la réaction.

Cependant, comme les quantités de mélange réactionnel introduites sont faibles ($0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ par incrément et 20 à $25 \text{ cm}^3/\text{g}$ au total), la surface n'est pas totalement inhibée. Pendant l'introduction des dernières fractions, la valeur de la chaleur différentielle (72 à 70 kcal/mole CO) montre qu'une partie du gaz carbonique engendré reste encore adsorbée. La vitesse constante C , enregistrée pendant la réaction de ces incréments, ne traduit donc pas la fin de l'évolution du recouvrement de la surface. Une fraction supplémentaire de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ reste fixée après chaque réaction. Comme les volumes des incréments sont très proches et comme les chaleurs de réaction sont très voisines, la quantité de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ formé à la suite de chaque introduction est équivalente, et, par suite, les vitesses de ces réactions sont identiques. Il serait nécessaire d'introduire un grand nombre d'incréments supplémentaires de volume du mélange réactionnel pour recouvrir définitivement toute la surface et obtenir des vitesses de réaction encore plus faibles.

Par contre, lorsque le mélange stoechiométrique, sous une pression plus élevée que dans notre cas (3 mm Hg) est mis au contact de 50 à 100 mg d'oxyde de nickel (⁴⁶), la surface du solide est immédiatement saturée par les réactifs. Le rôle inhibiteur de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ est alors clairement mis en évidence car la vitesse de la réaction, après la période initiale, décroît constamment.

La méthode qui a été employée pour étudier, par calorimétrie, la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, diffère donc des procédés usuels d'étude des réactions. Elle donne des informations précises sur le début de l'oxydation catalytique, alors que la surface n'est pas encore saturée par l'adsorption des réactifs. La surface disponible reste toujours importante. Pour cette raison, même après l'introduction d'un assez grand nombre de fractions de mélange stoechiométrique et bien que les deux

espèces inhibitrices, $\text{CO}_2(\text{ads})$ et $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ se forment sur certains sites, la vitesse de la réaction n'est pas nulle.

D - REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR
L'OXYDE DE NICKEL CONTENANT UNE ESPECE
CHIMISORBEE.

Lorsque l'oxydation est effectuée au contact d'échantillons d'oxyde de nickel, préalablement recouverts par un des réactifs ou le produit de la réaction, un certain nombre de processus élémentaires ne participent plus au mécanisme catalytique dont l'étude est alors simplifiée.

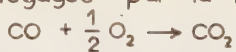
Pour permettre une comparaison plus facile des modifications apportées par les adsorptions préalables, les courbes de chaleur différentielles ainsi que les courbes cinétiques, obtenue pour la réaction d'oxydation sur ces échantillons, ainsi que sur l'oxyde frais, ont été groupées (figures 35 et 36).

1. - Adsorption préalable de l'oxygène
(figures 35 B et 36 B).

La courbe de chaleur différentielle de réaction, obtenue pour cet oxyde, est très proche de celle correspondant à la réaction sur l'oxyde de nickel frais (figure 35 A). Les ordonnées sont comprises entre 100 kcal/mole et 70 kcal/mole CO . Une certaine quantité de gaz carbonique doit donc rester adsorbée. Comme les plages les plus actives du solide ont été préalablement recouvertes par des ions $\text{O}^-(\text{ads})$ et comme la chaleur d'interaction de l'oxyde de carbone gazeux avec $\text{O}^-(\text{ads})$ est plus élevée que sa chaleur d'adsorption (Chapitre III), les ions superficiels $\text{O}^-(\text{ads})$ doivent être transformés en $\text{CO}_2(\text{ads})$, dès les premières introductions. Le gaz carbonique, étant fortement lié à la surface, ne peut que difficilement se désorber. Les plages les plus réactives de la surface sont donc probablement recouvertes par du gaz carbonique.

Quelle que soit la pression initiale des incréments de volume du mélange, la pression finale après la réaction est toujours très faible. Les deux réactifs gazeux participent donc à l'oxydation catalytique en proportions stoechiométriques.

chaleur dégagée par la réaction

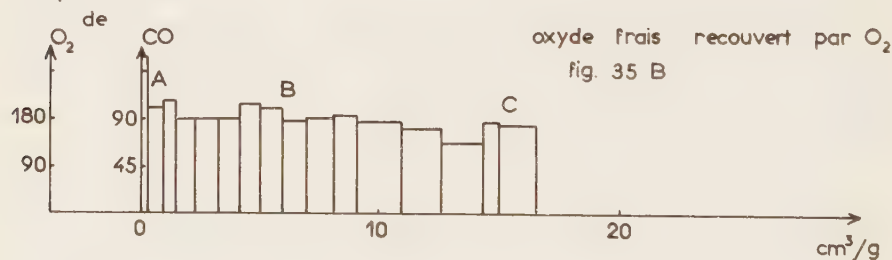


au contact de l'oxyde de nickel

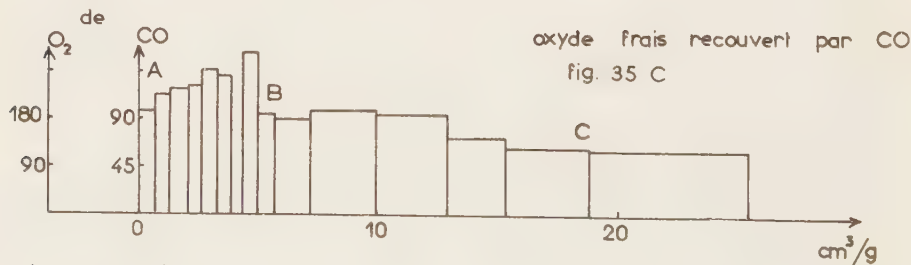
kcal pour 1 mole



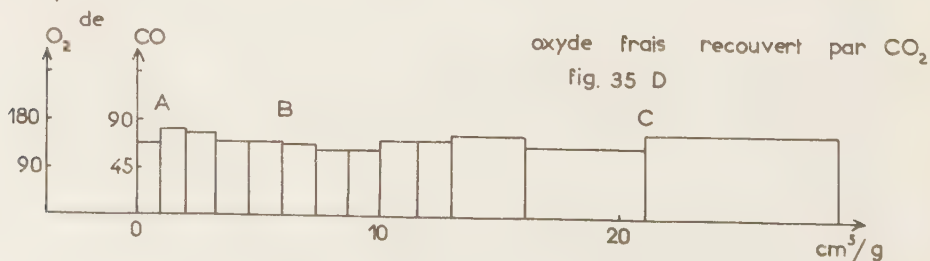
kcal pour 1 mole



kcal pour 1 mole



kcal pour 1 mole



Les courbes cinétiques (figure 36 B), relatives à cette réaction, se placent toujours au-dessus des courbes correspondant au produit frais (figure 36 A). Lorsque les incréments A et B sont introduits au contact des deux oxydes, ceux-ci ont déjà transformé des quantités comparables de mélange stoechiométrique. D'autre part, l'activité minimale de l'oxyde recouvert par l'oxygène (courbe C de la figure 36 B) est plus élevée que celle du produit frais (courbe C de la figure 36 A) et elle est obtenue plus rapidement (après la réaction d'une quantité totale de mélange de $15 \text{ cm}^3/\text{g}$ au lieu de $23 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour le produit frais). L'adsorption préalable de l'oxygène provoque donc une augmentation de la vitesse de la réaction catalytique.

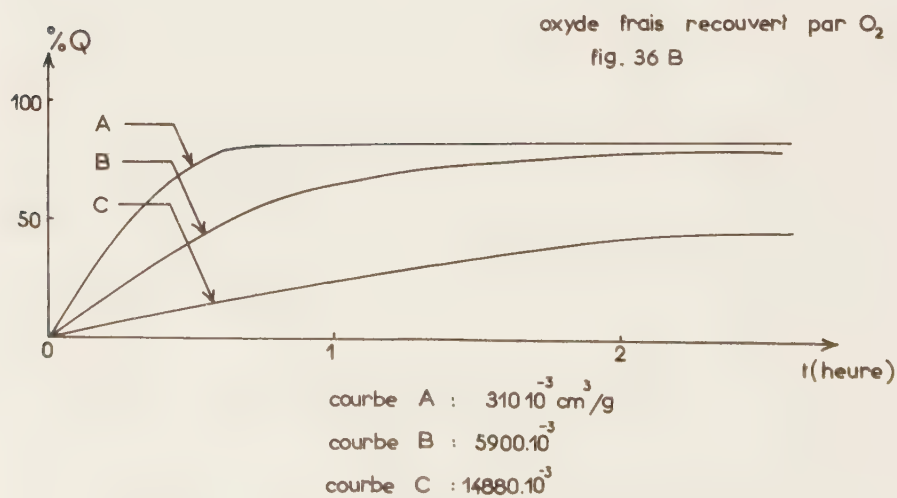
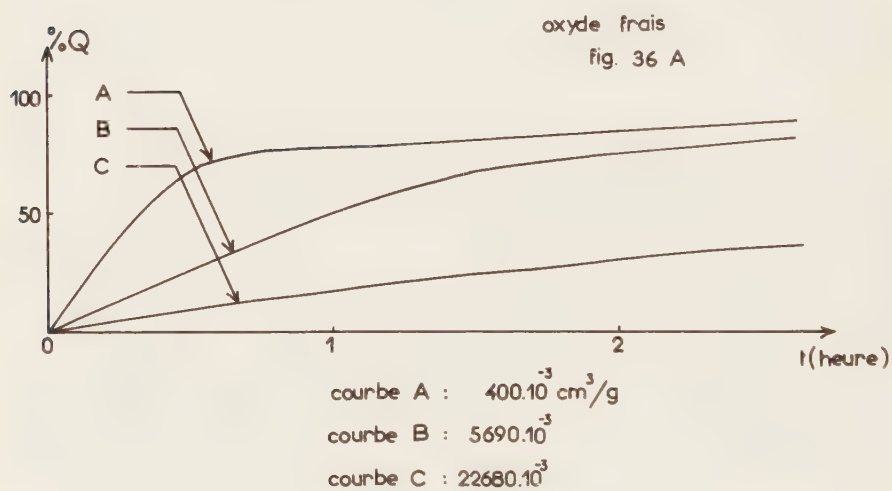
Au cours des introductions successives, une partie de l'oxyde de carbone du mélange réagit avec les ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ pré-adsorbés en formant $\text{CO}_{2(\text{ads})}$. Une autre partie se fixe directement sur les sites moins actifs. L'adsorption d'un excès de CO par rapport à la quantité de $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ est, en effet, possible (Chapitre III, étape I b). L'oxygène du mélange en réagissant ensuite avec $\text{CO}_{(\text{ads})}$ provoque la formation de l'ion $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ qui est enfin transformé en gaz carbonique par l'oxyde de carbone. La formation du complexe $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$, non destructible par l'oxyde de carbone est, par contre, exclue, car les plages les plus réactives du solide, sur lesquelles ce complexe est stable à l'état adsorbé, sont recouvertes par $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ dès les premières introductions.

En résumé, l'adsorption préalable de l'oxygène provoque, d'une part, la formation exclusive de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ sur les sites les plus réactifs et, d'autre part, l'adsorption de l'oxyde de carbone sur les fractions de la surface demeurées disponibles. La formation de $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ à partir de l'oxygène gazeux est en effet impossible car la surface a été préalablement saturée par ce gaz. L'oxyde de carbone adsorbé est ensuite transformé en gaz carbonique. Suivant l'énergie de la liaison du complexe intermédiaire $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ avec le solide, le produit de la réaction reste adsorbé ou se désorbe immédiatement. Enfin, la vitesse de ce processus est supérieure à celle de la réaction d'oxydation réalisée sur l'oxyde de nickel frais non recouvert d'individualités préadsorbées.

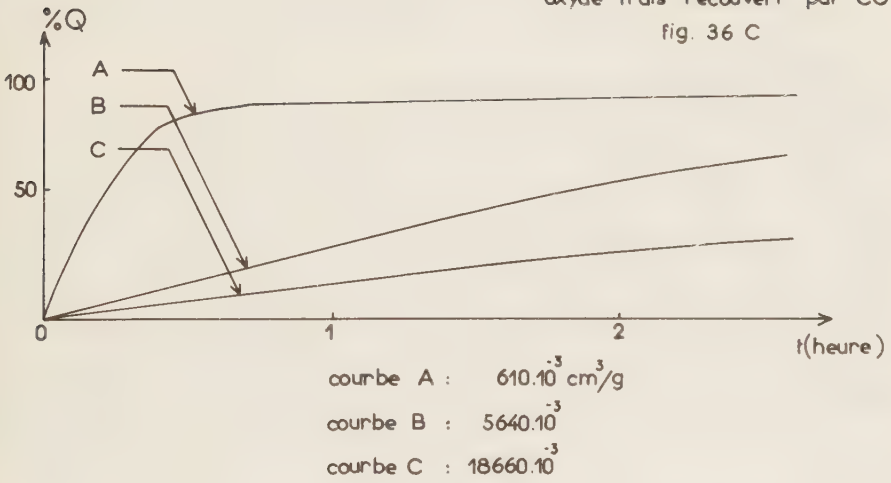
2. - Adsorption préalable de l'oxyde de carbone. (figures 35 C et 36 C).

La courbe de chaleur différentielle (figure 35 C) est très différente de celles obtenues pour l'oxyde frais ou traité par l'oxygène. Pour les premières introductions, elle s'élève graduellement de 90 kcal/mole à 135 kcal/mole CO , avec une chute

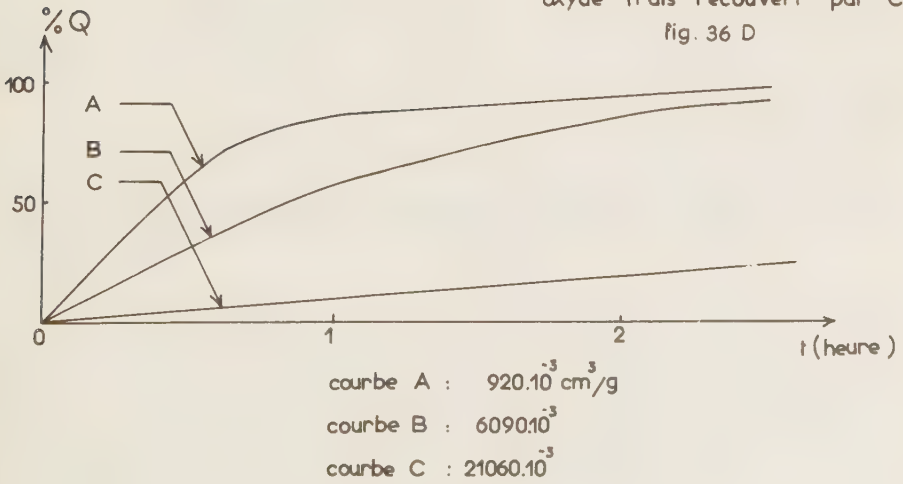
courbes cinétiques traduisant
l'évolution des courbes $Q = f(t)$



oxyde frais recouvert par CO
fig. 36 C



oxyde frais recouvert par CO₂
fig. 36 D



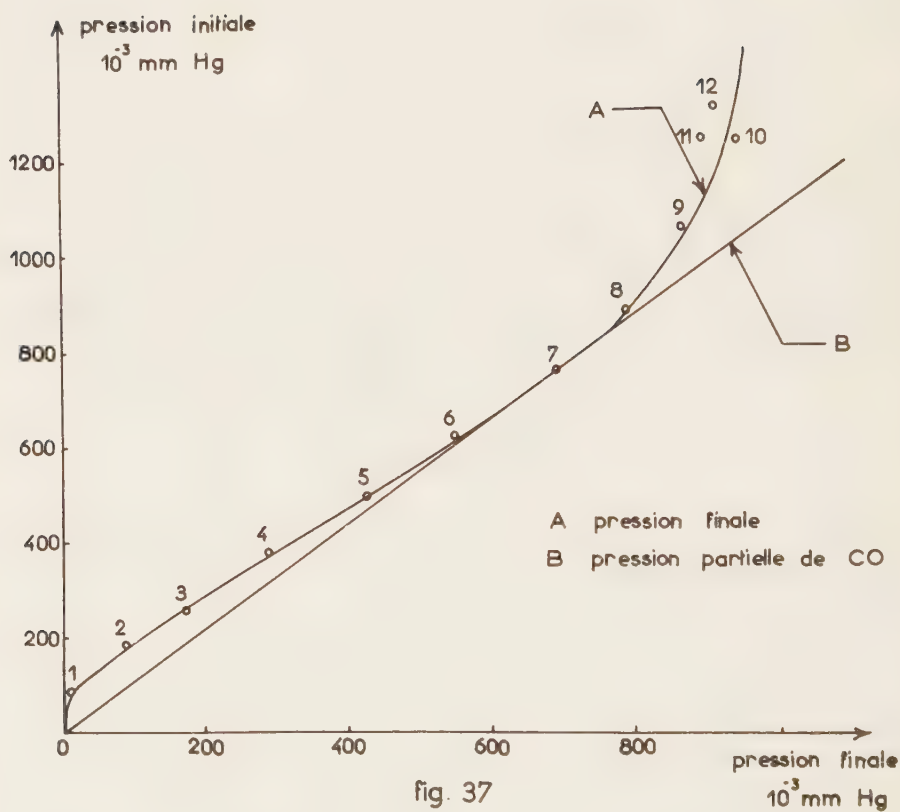


fig. 37

brusque vers 95 kcal/mole et diminue ensuite régulièrement vers 65 kcal/mole CO.

Cette valeur initiale élevée ne peut pas correspondre à la chaleur de réaction. Celle-ci ne dépasse pas 99 kcal/mole CO. Elle caractérise donc une réaction superficielle différente. La seule réaction présentant cette exothermicité est la formation de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ par action de l'oxygène sur $\text{CO}(\text{ads})$ (Tableau 2, étape II b). Celle-ci est d'ailleurs très probable car il existe des molécules d'oxyde de carbone préadsorbées sur le catalyseur.

Lorsque la réaction est réalisée au contact de l'oxyde de nickel frais recouvert, ou non, d'oxygène, la pression finale du mélange gazeux, après la réaction d'un incrément du mélange réactionnel, est toujours très faible. Par contre, lorsque l'oxyde de nickel est préalablement recouvert d'oxyde de carbone, la pression finale, après la réaction du premier incrément de volume introduit, reste assez élevée. Comme la pression gazeuse initiale, au début de la deuxième réaction, est la somme de la pression finale du premier incrément et de la pression de la nouvelle fraction de gaz, la deuxième pression initiale est plus élevée que celle correspondant à la première réaction. La courbe A de la figure 37 indique, pour chaque incrément successif (points 1, 2, 3 etc ...), la valeur de la pression initiale (ordonnée) et de la pression finale (abscisse).

La droite B de la figure 37 représente l'évolution que devraient subir les pressions initiales et les pressions finales, pour les mêmes quantités de mélange stoechiométrique introduites, si seul l'oxygène disparaissait de la phase gazeuse.

Les deux courbes A et B sont assez proches. Par suite, la pression des gaz, au contact du catalyseur, reste avant et après la réaction des 8 premiers incréments de volume, voisine de celle qui serait mesurée si seul l'oxygène disparaissait pendant ces réactions.

De plus, la mesure de la pression finale est effectuée lorsque l'effet thermique, provoqué par l'interaction gaz-solide, est terminé, c'est-à-dire lorsque le spot du galvanomètre est revenu à sa position initiale. Il ne peut alors exister, dans la phase gazeuse, qu'un seul des deux réactifs participant à la réaction d'oxydation car l'introduction d'un nouveau volume de mélange réactionnel produit un effet calorifique.

Comme la valeur de la pression finale correspond approximativement à la pression de l'oxyde de carbone introduit

et comme alors l'atmosphère, environnant le catalyseur, doit être composée d'un gaz pur et non de mélange réactionnel, il faut admettre que seul l'oxygène a réagi avec la surface, pendant les premières introductions.

La seule interaction superficielle permettant d'expliquer, à la fois, l'augmentation des pressions finales et la valeur de la chaleur différentielle, pendant la réaction des 8 premiers incréments de volume (figure 35 C et 37), est la formation du complexe $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, selon l'équation :



A la fin de la réaction des incréments de volume suivants (points 10, 11, 12 de la courbe A, figure 37), la pression finale se maintient à une valeur presque constante et les chaleurs obtenues (figure 35 C) sont comprises entre 95 kcal/mole et 65 kcal/mole CO. Il y a donc réaction catalytique normale et une fraction du gaz carbonique formé reste fixée sur la surface. Comme les chaleurs enregistrées diminuent régulièrement quand le nombre d'introductions croît, la fraction du gaz carbonique qui se désorbe immédiatement, augmente avec le nombre d'incrément de volume.

La courbe cinétique A de la figure 36 C, traduit la forme de la courbe chaleur-temps enregistrée par le suiveur de sp pendant la réaction de l'incrément A (figure 35 C) introduit après qu'un volume total de $610.10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ de mélange ait réagi sur le solide. Elle correspond à une vitesse de réaction très rapide, supérieure à celles qui sont constatées sur les courbes A équivalentes, obtenues pour l'oxyde de nickel frais recouvert, ou non, d'oxygène (figures 36 A et B). Cette courbe indique la vitesse de formation de l'ion $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$. Par contre, l'activité catalytique de l'oxyde de nickel, recouvert de $\text{CO}_{(\text{ads})}$, est un peu moins grande que celle de l'oxyde frais car les courbes B et C de la figure 36 C se placent légèrement en dessous des courbes B et C, correspondant à la même réaction, réalisée dans les mêmes conditions, sur l'oxyde initial.

La quantité d'oxygène qui peut s'adsorber sur l'oxyde de nickel, préalablement recouvert de $\text{CO}_{(\text{ads})}$, est suffisante pour assurer la transformation, en $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, de la majeure partie de l'oxyde de carbone chimisorbé. Mais il n'y a pas formation d'ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ sur la surface (séquence II, chapitre III). Le gaz carbonique est donc, dans ce cas, engendré uniquement par la conversion d'une fraction des ions complexes $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ par l'oxyde de carbone. Une partie du gaz carbonique reste adsorbée.

Les deux individualités inhibitrices sont donc présentes ensemble sur la surface, et le nombre des sites inhibés doit être supérieur à ce qu'il est dans le cas de l'oxyde n'ayant pas subi d'adsorption préalable car celui-ci est un peu plus actif. L'adsorption préalable de l'oxyde de carbone confirme les hypothèses formulées, dans le Chapitre III, en ce qui concerne le rôle inhibiteur des ions $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, adsorbés sur les sites les plus réactifs de la surface.

3. - Adsorption préalable du gaz carbonique

(figures 35 D et 36 D).

La courbe de chaleur différentielle, obtenue par la réaction du mélange stoechiométrique sur un oxyde de nickel contenant du gaz carbonique préadsorbé, est très régulière. Elle présente un palier sensiblement horizontal dont l'ordonnée est de 70 à 75 kcal/mole CO . Comme les pressions finales, après la réaction des différents incréments, sont toujours très faibles, l'adsorption des deux réactifs se fait en proportions stoechiométriques. Les thermicités précédentes montrent, d'ailleurs, que la réaction est possible et qu'une partie du gaz carbonique formé reste sur la surface.

L'oxyde de carbone et l'oxygène peuvent encore être fixés sur ce solide (Chapitre III, séquence IV). Le gaz carbonique est formé soit par action de l'oxyde de carbone sur les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ soit par destruction de $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, engendré par l'interaction de l'oxygène avec $\text{CO}_{(\text{ads})}$.

L'activité minimale (courbe C, fig. 36 D) est alors inférieure à ce qu'elle est dans les autres cas (courbes C des figures A, B, C). L'adsorption préalable du gaz carbonique provoque donc une inhibition très importante de la surface.

Cependant, quelques sites actifs sont disponibles pendant la réaction des premiers incréments (courbe A de la figure 36 D). Lorsque les quantités de mélange stoechiométrique vont croissant, une fraction des sites libres doit être occupée de façon définitive car l'activité décroît peu à peu (courbes B et C, figure 36 D). Cette inhibition progressive ne peut être provoquée que par la formation de $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ à partir de l'ion $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ et de l'oxyde de carbone. En effet, si le complexe $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ est formé sur ces sites, sa liaison avec la surface est faible et il doit pouvoir être converti en CO_2 gazeux par l'oxyde de carbone.

Cette adsorption préalable met en évidence le

rôle inhibiteur du gaz carbonique adsorbé, qui a, d'ailleurs, été déjà étudié de façon détaillée (46) (59). Pendant les expériences calorimétriques, la pression partielle du gaz carbonique est toujours très faible, car les fractions de gaz qui peuvent se désorber sont condensées dans un piège refroidi par de l'azote liquide. Par contre, si la température du réfrigérant contenu dans le piège s'élève, la pression partielle du gaz carbonique s'accroît et, par suite, la désorption de ce gaz devient plus difficile. Dans ces conditions, la vitesse de la réaction d'oxydation décroît (46). Le taux de recouvrement de la surface, en gaz carbonique non désorbable, a donc une grande influence sur l'activité catalytique de l'oxyde de nickel.

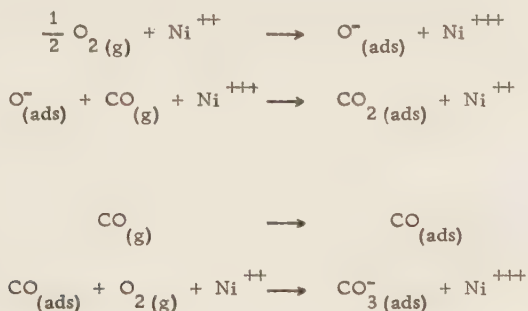
En résumé, la vitesse d'oxydation de l'oxyde de carbone est très faible lorsque la surface de NiO a été recouverte par le gaz carbonique. Cependant, dans notre cas, elle n'est pas nulle car les faibles volumes de mélange stoechiométrique, introduits au contact du solide, dans le calorimètre, n'ont pas conduit à l'inhibition totale des sites libres.

E - CONCLUSIONS.

La méthode employée, dans les expériences calorimétriques précédentes, pour étudier la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, ne fait intervenir que de faibles quantités totales du mélange stoechiométrique ($25 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ). Elle diffère donc des autres méthodes d'étude des réactions. L'introduction progressive de petites quantités de mélange réactionnel permet de suivre la variation du taux de recouvrement de la surface, la nature de ce recouvrement ainsi que son influence sur les conditions initiales de la réaction. Comme la nature des individualités adsorbées a une très grande importance, pour l'évolution ultérieure du phénomène, cette méthode permet de mieux connaître le mécanisme réel de la réaction catalytique d'oxydation. Par contre, elle ne permet pas de réaliser l'inhibition totale de la surface par $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ et $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ car les quantités de mélange stoechiométrique qui réagissent sont trop peu importantes.

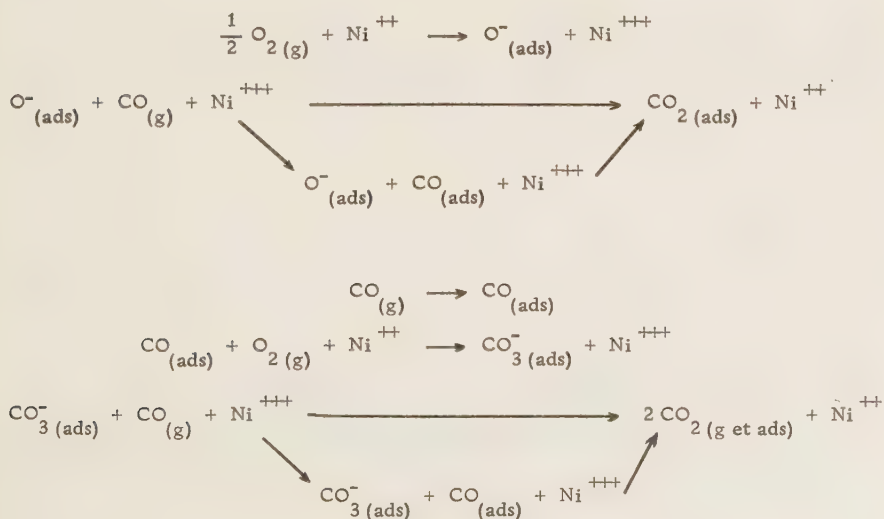
Il est possible de conclure de cette étude que l'oxydation de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel non recouvert d'espèces préadsorbées, ne peut pas avoir lieu sur les sites qui chimisorbent le plus facilement les réactifs. Ceux-ci sont recouverts, dès le début de la réaction, par des espèces adsorbées qui, étant trop fortement liées à la surface, ne peuvent plus réagir. Ces individualités sont $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ et $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$.

Sur l'oxyde de nickel frais, non recouvert d'espèces chimisorbées, la diminution de pression se fait, dès les premières introductions, en proportions stoechiométriques. Le recouvrement initial est accompli au moyen des interactions suivantes :



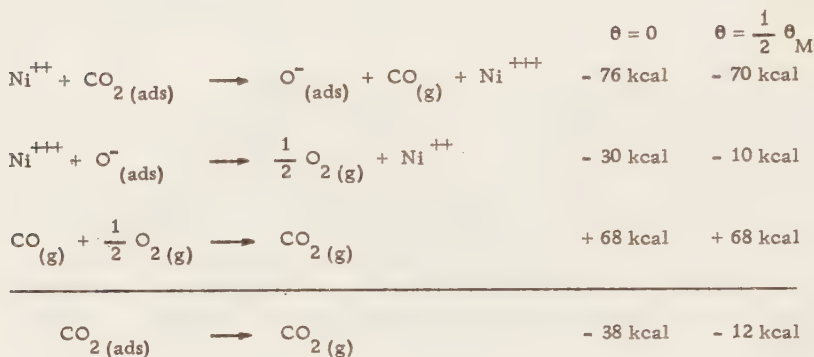
Comme le taux de recouvrement atteint après les premières introductions est très faible, il est probable que ces réactions s'effectuent par l'action directe d'une molécule gazeuse sur une individualité adsorbée ou par interaction de deux espèces chimisorbées, très mobiles sur la surface.

Sur les sites un peu moins réactifs, les probabilités de fixation de l'oxygène et de l'oxyde de carbone sont égales. Les deux gaz sont ensuite transformés suivant les processus déterminés dans le chapitre précédent :



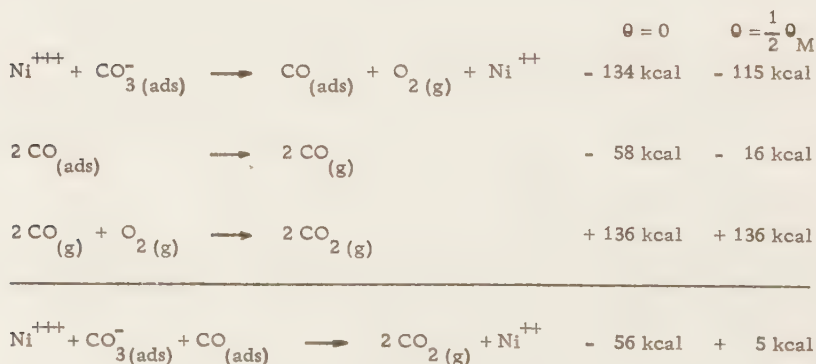
Une fraction du gaz carbonique, formé par décomposition de $\text{CO}_3^- (\text{ads})$ par l'oxyde de carbone, pourrait être désorbée immédiatement.

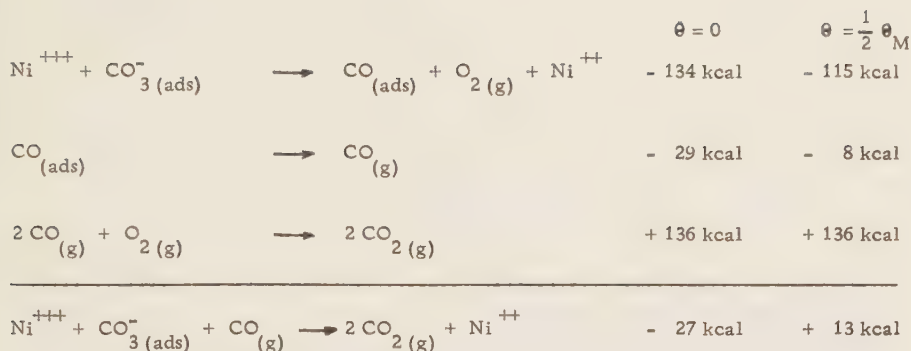
Le gaz carbonique formé à partir de l'ion $\text{O}^- (\text{ads})$ reste adsorbé. Les équations thermochimiques suivantes montrent, en effet, que sa désorption, dans ces conditions, serait trop endothermique :



L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions $\text{O}^- (\text{ads})$ ne peut donc pas constituer une étape intermédiaire dans la réaction d'oxydation.

De même, il est possible d'évaluer la probabilité de désorption du gaz carbonique, suivant l'énergie de liaison du complexe intermédiaire $\text{CO}_3^- (\text{ads})$ avec la surface. Celui-ci peut être converti soit par $\text{CO} (\text{g})$ soit par $\text{CO} (\text{ads})$.

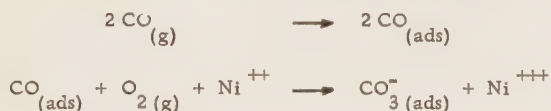




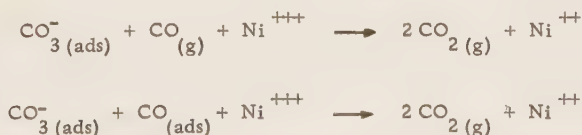
Lorsque l'énergie de liaison de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ avec la surface est plus faible, le gaz carbonique peut se désorber immédiatement.

Si une des interactions constitue l'étape la plus lente du mécanisme de l'oxydation catalytique, l'énergie d'activation de la réaction globale devrait être représentée par la chaleur de cette interaction. L'énergie d'activation est égale à + 2 kcal (⁴⁶). L'étape la plus lente pourrait donc être la conversion des ions $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, faiblement liés à la surface, par l'oxyde de carbone adsorbé.

Le mécanisme réactionnel serait donc le suivant :



et pour une fraction seulement de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$:



La dernière interaction de ce mécanisme constituerait l'étape déterminant la vitesse de l'oxydation catalytique.

Toutes les étapes élémentaires, déterminées dans le chapitre précédent et ne participant pas à ce mécanisme conduiraient à l'inhibition progressive de la surface et, par suite, à la diminution de l'activité catalytique de l'oxyde de nickel.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA RÉACTION D'OXYDATION RÉALISÉE AU CONTACT D'OXYDES DE NICKEL RÉGÉNÉRÉS

A - INTRODUCTION

La vitesse de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, catalysée par l'oxyde de nickel fraîchement préparé, dépend de la nature des individualités chimisorbées ainsi que de l'énergie de leur liaison avec la surface. Si les proportions des espèces adsorbées sont modifiées, par une adsorption préalable par exemple, la vitesse de la réaction d'oxydation peut être différente. Toute modification superficielle a une influence sur les phénomènes d'adsorption.

Il a été montré (⁴⁶) (⁵⁸) (⁵⁹) que l'activité d'un oxyde de nickel qui a déjà participé à la réaction et a ensuite été régénéré sous vide à 200°C, est plus grande que celle de l'oxyde frais. Cette activité s'accroît progressivement après les trois ou quatre régénérations suivantes pour conserver ensuite une valeur constante.

La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone doit donc transformer les couches superficielles de l'oxyde qui sont le siège de réactions de surface et d'adsorptions. La structure de la surface serait alors modifiée de façon permanente et provoquerait le changement de l'activité catalytique de l'oxyde de nickel. L'étude de l'évolution énergétique de la surface, après différentes régénérations, peut permettre de mieux comprendre le mécanisme de l'action catalytique.

B. - INFLUENCE DES REGENERATIONS SUR LA REACTION D'OXYDATION.

La réaction d'oxydation a été réalisée, dans le microcalorimètre, selon la méthode décrite précédemment (Chapitre IV). Après l'introduction de 15 à 25 cm³/g de mélange stoechiométrique, par incréments successifs, l'oxyde est remis sous vide, puis chauffé sous vide ($p = 10^{-6}$ mm Hg) à 200°C pendant 24 heures. L'oxyde régénéré est ensuite placé, de nouveau, dans le microcalorimètre et transforme de nouvelles quantités de mélange $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Les opérations de régénérations ont été effectuées trois fois.

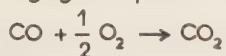
Les courbes de chaleur différentielle ainsi que les courbes cinétiques sont groupées de manière à rendre leur comparaison plus facile (Figures 38 et 39).

Les courbes de chaleur différentielle (figure 38) sont comprises entre 100 kcal/mole et 70 kcal/mole CO. Elles ont toutes la forme d'un palier faiblement décroissant. Il semble pourtant que cette décroissance soit plus rapide pour l'oxyde régénéré plusieurs fois (figure 38 D). Pour ce solide, la courbe se stabilise plus rapidement vers une valeur proche de 70 kcal/mole CO. Comme cette valeur est proche de la chaleur de la réaction en phase homogène, la production de CO₂ gazeux serait déjà obtenue après l'introduction d'un nombre moins élevé d'incréments de volume du mélange stoechiométrique.

Les courbes cinétiques (figure 39) traduisent une évolution très marquée de la vitesse de la réaction, en fonction du nombre des régénérations. Les courbes A indiquant les vitesses initiales sont sensiblement les mêmes dans tous les cas. Par suite, les phénomènes thermiques initiaux ne présentent que peu de modifications. Par contre, les courbes suivantes (B, C et D) s'élèvent progressivement avec le nombre des régénérations. D'autre part, l'activité minimale (Chapitre IV) de ces oxydes, représentée par les courbes D est obtenue après une introduction totale de mélange stoechiométrique plus faible (15 cm³/g environ) pour un oxyde régénéré que pour l'oxyde frais (23 cm³/g).

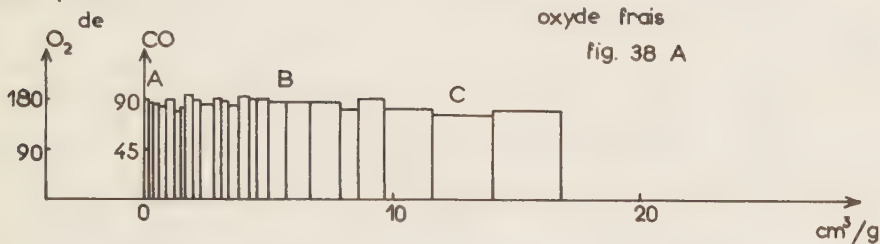
Ces résultats montrent que les traitements de régénération modifient progressivement l'activité du catalyseur. L'augmentation de la vitesse de l'oxydation peut avoir pour cause, par exemple, la diminution du taux de recouvrement

chaleur dégagée par la réaction

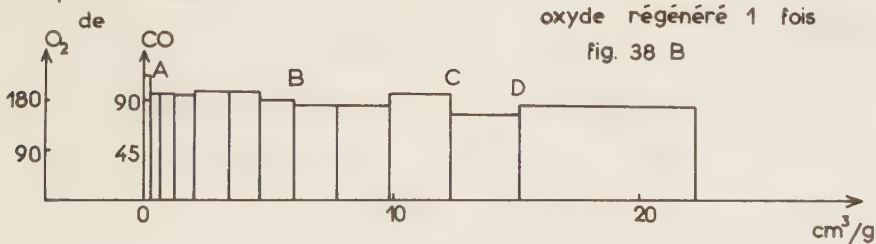


au contact de l'oxyde de nickel

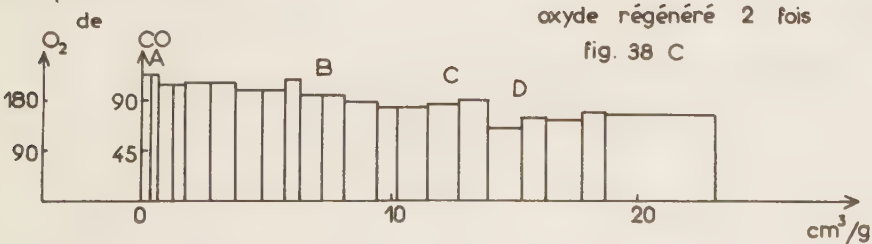
kcal pour 1 mole



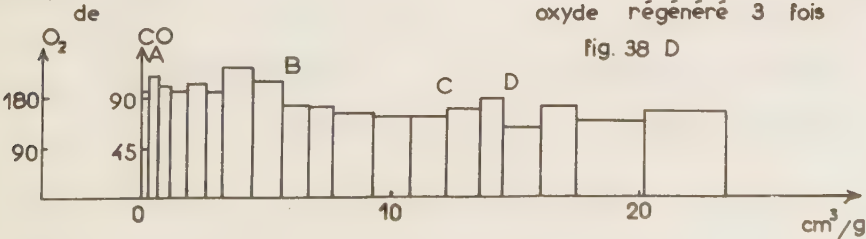
kcal pour 1 mole



kcal pour 1 mole

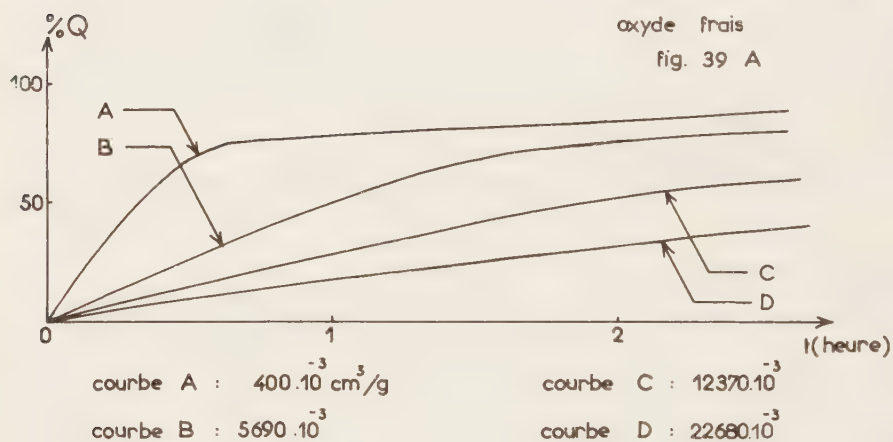


kcal pour 1 mole

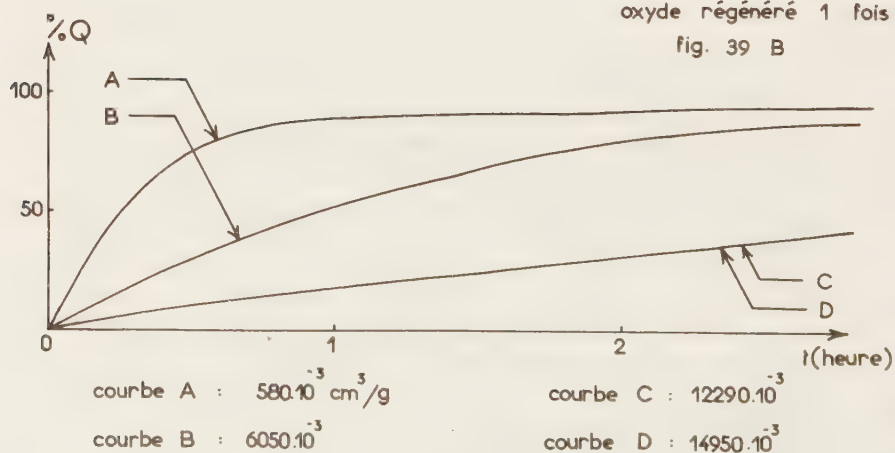


courbes cinétiques traduisant
l'évolution des courbes $Q = f(t)$

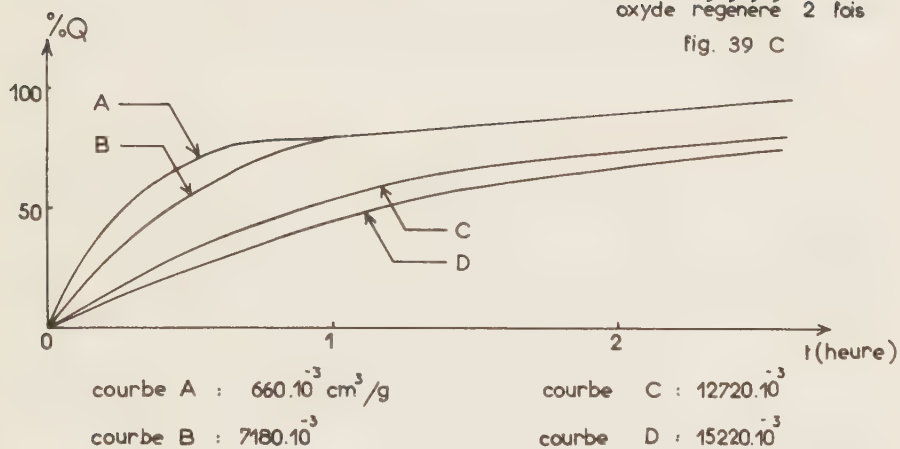
oxyde frais
fig. 39 A



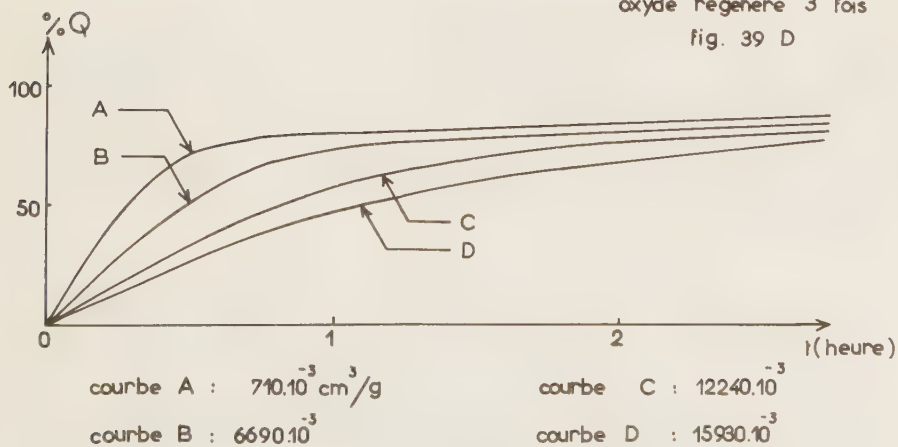
oxyde régénéré 1 fois
fig. 39 B



oxyde régénéré 2 fois
fig. 39 C



oxyde régénéré 3 fois
fig. 39 D



de la surface en individualités inhibitrices telles que $\text{CO}_2(\text{ads})$ ou la prédominance d'un mécanisme plus rapide. Mais ces modifications ne sont que les conséquences d'une altération superficielle du catalyseur qu'il importe d'abord de déterminer.

C - EVOLUTION SUBIE PAR LA SURFACE DE L'OXYDE DE NICKEL AU COURS DES TRAITEMENTS DE REGENERATION.

L'étude de la chimisorption des gaz purs (Chapitre II) a montré que ni l'oxyde de carbone ni le gaz carbonique ne modifient la surface de l'oxyde de nickel de façon permanente. En effet, après l'adsorption de ces gaz et la régénération, le solide peut encore fixer des quantités équivalentes des deux gaz et les courbes de décroissance de la chaleur sont très voisines.

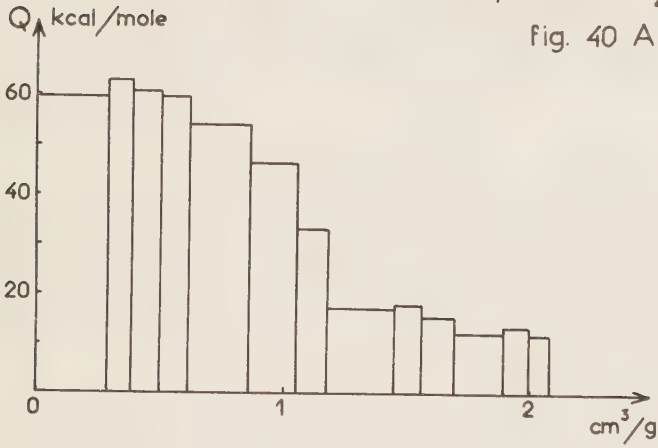
Par contre, après des régénérations, l'oxygène est adsorbé en quantités moins importantes et sa chaleur différentielle de chimisorption est abaissée. Comme ce gaz est chimisorbé pendant la réaction d'oxydation, il peut provoquer, après régénération, une modification superficielle analogue à celle qu'il produit lorsqu'il est fixé isolément.

Si cette hypothèse est exacte, l'oxyde de nickel qui a transformé une certaine quantité de mélange stoechiométrique et qui a ensuite été régénéré, doit adsorber une quantité d'oxygène inférieure à celle qu'il fixe lorsqu'il est fraîchement préparé. L'expérience montre, en effet, (figure 40 B) qu'un tel oxyde n'adsorbe qu'un cm^3/g d'oxygène et que la chaleur de chimisorption décroît plus rapidement que pour l'oxyde frais (figure 40 A).

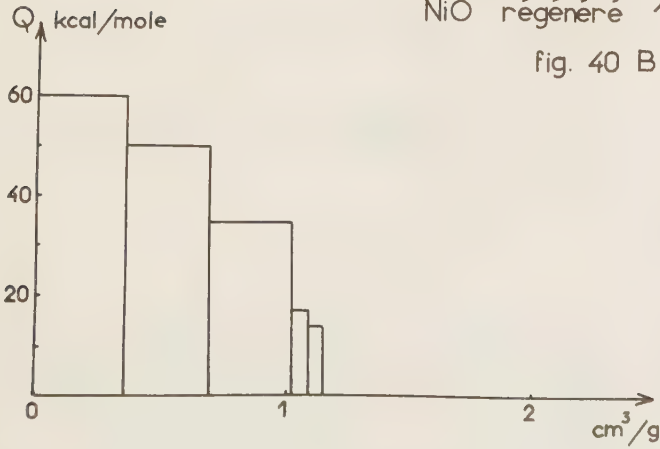
Si cette modification est la cause de l'augmentation de la vitesse de la réaction et non la conséquence d'un autre phénomène, un oxyde chauffé en présence d'oxygène doit présenter une grande activité. Un échantillon d'oxyde de nickel frais est chauffé à 200°C , sous une pression d'oxygène de 15 cm Hg, pendant 24 heures. Il est ensuite remis sous vide et, après refroidissement, placé dans le calorimètre. Ce solide est utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation.

La courbe de chaleur différentielle (figure 41), obtenue dans ces conditions, est très régulière. L'ordonnée correspondant aux premières introductions est de 95 kcal/mole CO .

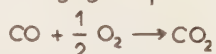
adsorption de O_2 sur NiO frais
fig. 40 A



adsorption de O_2 sur
NiO régénéré 1 fois
fig. 40 B



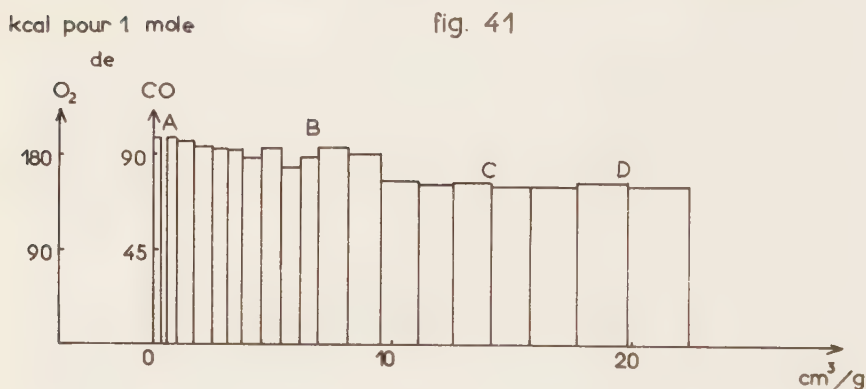
chaleur dégagée par la réaction



au contact de l'oxyde de nickel

chauffé à 200° en présence d'oxygène

fig. 41

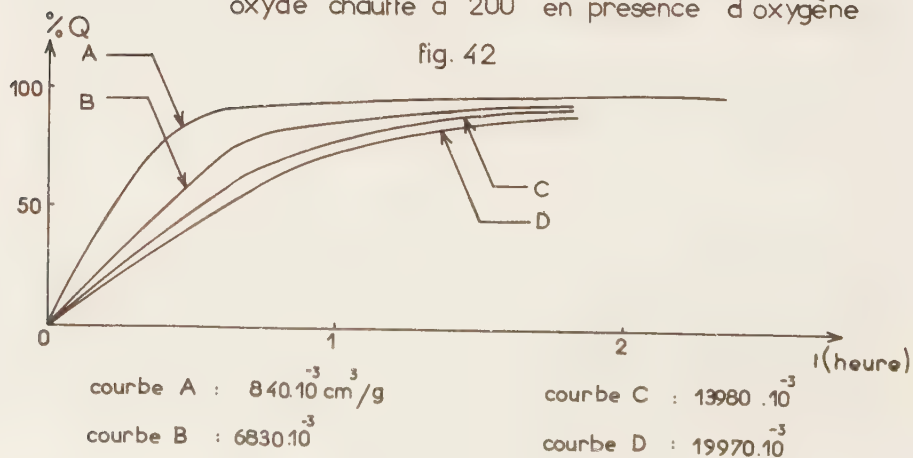


courbes cinétiques traduisant

l'évolution des courbes $Q = f(t)$

oxyde chauffé à 200° en présence d'oxygène

fig. 42



Elle décroît ensuite régulièrement jusqu'à 70 kcal/mole. Cette valeur, qui est approximativement celle de la chaleur de l'oxydation en phase homogène, est d'ailleurs obtenue très rapidement ($10 \text{ cm}^3/\text{g}$ de mélange gazeux). Il semble donc que, dans ce cas, le gaz carbonique commence à se désorber, en proportions importantes, encore plus tôt que pour les oxydes régénérés plusieurs fois ($15 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Les courbes représentant l'évolution de la vitesse de la réaction (figure 42) montrent que l'activité du catalyseur reste toujours très grande. Cette activité ne subit que peu de modifications avec le nombre des introductions du mélange stoechiométrique.

Il est donc possible de conclure que l'oxygène est responsable de la modification d'activité que subit le catalyseur au cours des traitements de régénération. L'altération superficielle, provoquée par l'oxygène, peut amener des changements, qu'il importe de déterminer, dans les adsorptions et les interactions qui ont été observées sur l'oxyde initial.

D - INFLUENCE DU TRAITEMENT DE L'OXYDE DE NICKEL, PAR L'OXYGENE, SUR LES INTERACTIONS SUPERFICIELLES.

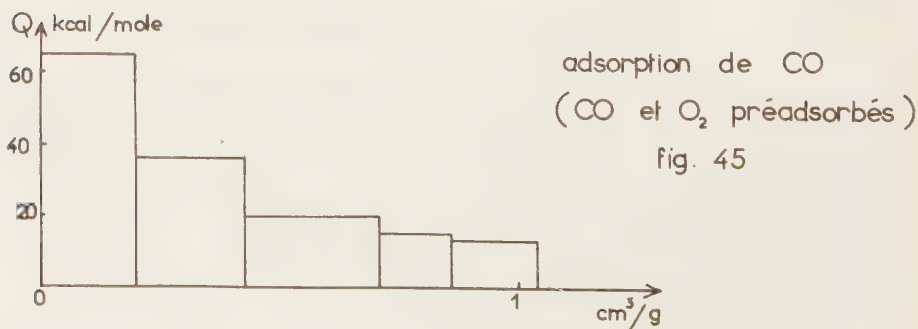
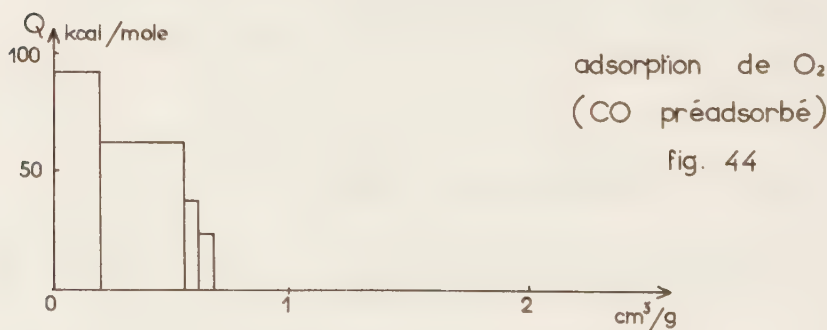
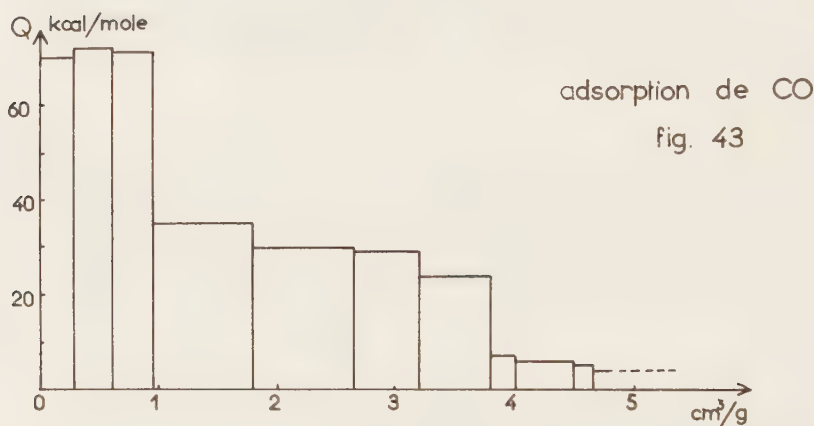
1. - Adsorption de l'oxygène.

Sous une pression d'oxygène de 12 mm Hg, il n'y a aucun effet thermique. L'adsorption de l'oxygène est donc nulle.

2. - Adsorption de l'oxyde de carbone.

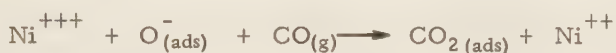
a) L'oxyde de carbone se chimisorbe sur l'oxyde de nickel qui a été chauffé, à 200°C en présence d'oxygène et la quantité adsorbée, qui produit des chaleurs d'adsorption mesurables, est supérieure à celle qui est fixée par l'oxyde frais ($4,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ au lieu de $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$) (Chapitre II). La courbe de chaleur différentielle (figure 43) est très différente de celle qui est obtenue pour l'oxyde frais (figure 15). Elle présente d'abord un palier horizontal dont l'ordonnée est de 76 kcal/mole CO. Puis elle décroît brusquement vers 35 kcal/mole, pour s'abaisser ensuite vers des valeurs très faibles. La deuxième partie de cette courbe de décroissance est semblable à la courbe de chaleur d'ad-

adsorptions sur un oxyde de nickel
chauffé à 200° en présence d'oxygène



sorption de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel frais. Elle correspond à la même quantité de gaz fixé ($3,8 \text{ cm}^3/\text{g}$) et les énergies sont voisines (figure 43 : 35 kcal/mole ; figure 15 : 42 kcal/mole pour la première introduction puis 29 kcal/mole).

Par contre, le palier horizontal initial de la figure 43 (76 kcal/mole) indique une réaction superficielle. Son énergie est, en effet, trop élevée et trop régulière pour être celle de l'adsorption de l'oxyde de carbone. Cette valeur a déjà été obtenue pour l'adsorption de CO sur une surface d'oxyde de nickel contenant des ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$. L'oxyde, chauffé à 200°C sous oxygène, puis désorbé jusqu'à obtention d'une pression résiduelle de 10^{-6} mm Hg , contient donc des ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ et l'adsorption ultérieure de CO conduit au gaz carbonique :



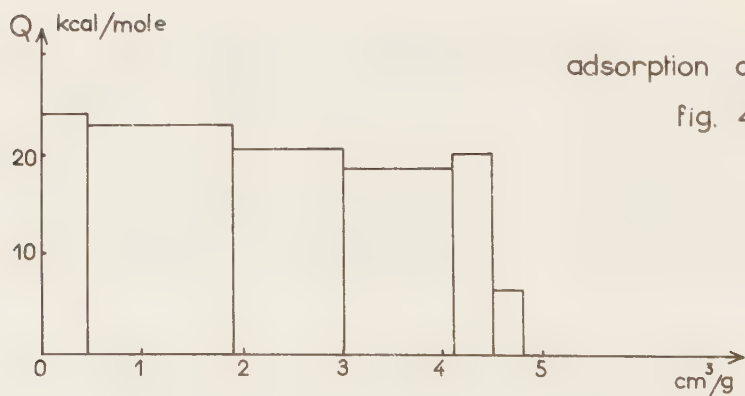
Le gaz carbonique engendré est énergiquement lié à la surface. Il ne peut donc pas se désorber.

L'adsorption de l'oxyde de carbone montre que l'oxygène se fixe à 200°C sur le solide et qu'une partie, au moins, de ce gaz est sous la forme d'ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$. Comme le taux de recouvrement de la surface de l'oxyde en $\text{O}_{(\text{ads})}^-$ est faible, la liaison existant entre ces ions et le solide est forte. Par suite, l'action ultérieure de l'oxyde de carbone conduit au gaz carbonique qui reste adsorbé sur les mêmes fractions de la surface. Ces interactions sont, par contre, impossibles avec l'oxygène de la phase gazeuse car celui-ci n'est pas adsorbé.

b) Comme une fraction du volume d'oxyde de carbone semble se fixer dans les mêmes conditions que pour l'oxyde frais, il est important de vérifier, au moyen de la séquence II d'adsorptions (Chapitre III) si le complexe $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ peut encore être formé aux dépens de cette fraction de CO.

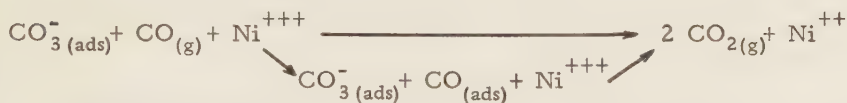
Lorsque la fraction réversible de CO a été désorbée, l'oxygène s'adsorbe facilement (figure 44). La chaleur obtenue est, pour les premières fractions, de 92 kcal/mole O_2 . Elle traduit une réaction superficielle avec l'oxyde de carbone préadsorbé. Le seul composé, formé dans ces conditions, est le complexe $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$. Cependant la chaleur initiale de l'interaction est beaucoup plus importante avec l'oxyde frais (134 kcal/mole CO). L'ion complexe est donc lié moins énergiquement à la surface de l'oxyde qui a été chauffé sous oxygène. De ce fait et contrairement à ce qui se produit sur l'oxyde frais, la plus grande

adsorption sur un oxyde de nickel
chauffé à 200° en présence d'oxygène



adsorption de CO_2
fig. 46

partie de ces ions complexes peut ensuite réagir avec l'oxyde de carbone pour donner CO_2 à l'état gazeux :



La courbe de la figure 45, qui traduit la réaction de l'oxyde de carbone avec le complexe superficiel, montre que la quantité d'oxyde de carbone fixée est suffisante pour assurer la transformation complète de $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$ en gaz carbonique.

3. - Adsorption du gaz carbonique.

Le gaz carbonique se chimisorbe facilement sur l'oxyde de nickel qui a été chauffé à 200°C en présence d'oxygène (figure 46). La courbe de chaleur différentielle présente une valeur initiale de 24 kcal/mole CO_2 au lieu de 46 puis 31 kcal/mole pour l'oxyde frais. Elle décroît ensuite faiblement. La quantité totale adsorbée (4,8 cm^3/g) ainsi que la chaleur d'adsorption sont inférieures à celles constatées pour la chimisorption du gaz carbonique sur le catalyseur fraîchement préparé.

4. - Conclusions.

Le chauffage à 200°C , sous oxygène, amène donc une modification profonde du comportement de l'oxyde de nickel. L'oxygène de la phase gazeuse ne peut plus s'adsorber et seuls les ions $\text{O}^-_{(\text{ads})}$ qui préexistent sur la surface et sont fortement liés avec elle, peuvent, par action de l'oxyde de carbone, conduire à des molécules de gaz carbonique qui restent adsorbées.

Le gaz carbonique peut également être produit par l'intermédiaire des ions $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$. Comme la liaison de cet ion avec la surface est toujours très faible, le gaz carbonique peut, pour une part importante, se désorber immédiatement.

Enfin, la quantité totale de CO_2 qui peut se fixer sur ce solide est faible et l'énergie de sa liaison avec la surface est peu élevée. Par suite, une fraction de la surface, plus importante que dans le cas de l'oxyde de nickel frais, reste disponible, de façon permanente, pour la réaction. Elle doit être responsable de l'augmentation de l'activité de l'oxyde chauffé à 200°C , sous oxygène, par rapport au produit frais.

Lorsque l'oxyde de nickel a participé à la réac-

tion d'oxydation de CO et a ensuite été régénéré, à 200° C sous vide, un grand nombre de fois, son activité devient égale à celle du produit chauffé à 200°C dans l'oxygène⁽⁴⁶⁾ (⁵⁹). Le mécanisme réactionnel doit être alors identique. Il est cependant nécessaire de vérifier cette hypothèse.

La vérification est effectuée par deux méthodes :

1) La chimisorption des gaz purs montre si le comportement de l'oxyde, qui a participé à la réaction et a ensuite été régénéré, est intermédiaire entre celui de l'oxyde frais et celui de l'oxyde chauffé à 200°C dans l'oxygène.

2) La réaction d'oxydation est ensuite étudiée sur l'oxyde de nickel régénéré.

Ces expériences permettent de déterminer si les chaleurs et les quantités adsorbées pendant les interactions superficielles se produisant pendant la réaction d'oxydation, sur l'oxyde régénéré, sont intermédiaires entre celles qui ont été mesurées pour l'oxyde frais et pour l'oxyde chauffé à 200°C dans l'oxygène.

E - ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'OXYDE DE NICKEL, REGENERE SOUS VIDE A 200°C, QUI A DEJA PARTICIPE UNE FOIS A LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE.

1. - Adsorption des gaz purs.

L'oxyde de nickel utilisé a transformé en gaz carbonique un volume de 30 cm³/g de mélange stoechiométrique. Il a été ensuite régénéré à 200°C sous vide ($p = 10^{-6}$ mm Hg) pendant 24 heures.

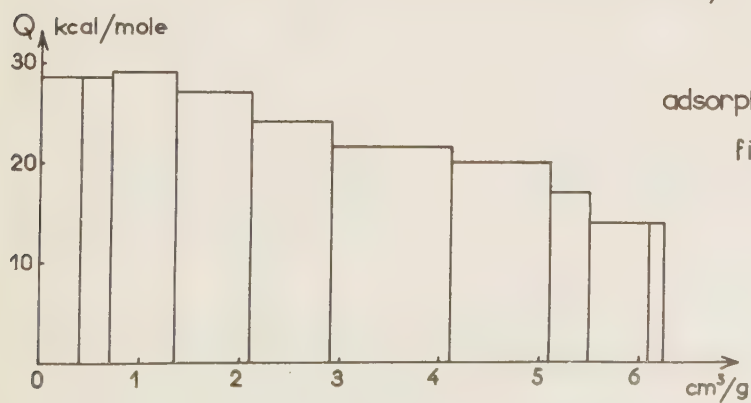
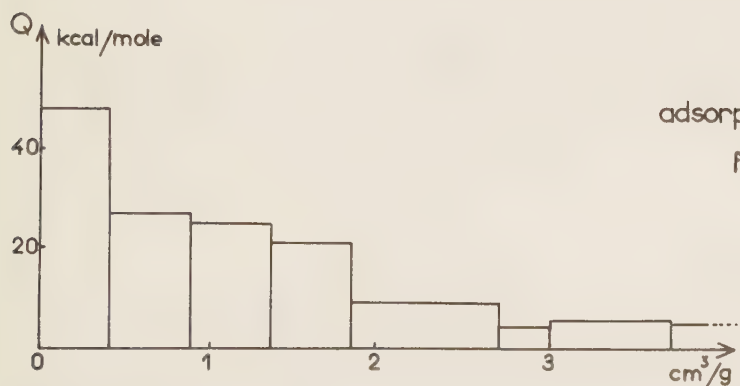
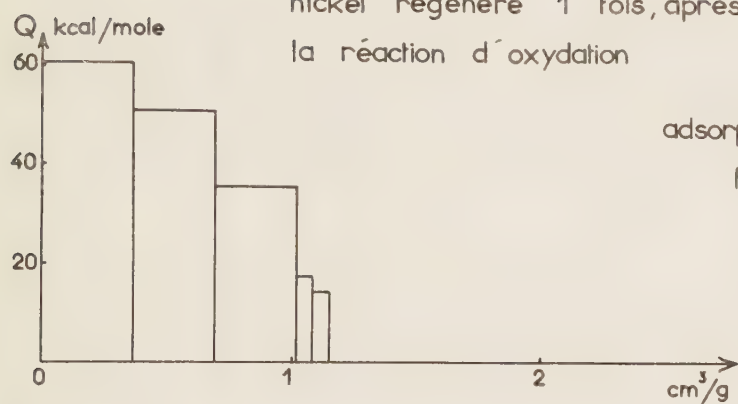
a) Adsorption de l'oxygène: (figure 47)

La courbe de chaleur différentielle est très rapidement décroissante. Son ordonnée initiale est de 60 kcal/mole O₂. Elle est identique à celle obtenue sur le produit frais mais la quantité adsorbée est inférieure (1,2 cm³/g au lieu de 2,03 cm³/g) (Chapitre III, tableau 2).

b) Adsorption de l'oxyde de carbone : (figure 48)

L'ordonnée à l'origine de la courbe de chaleur

adsorptions sur un oxyde de
nickel régénéré 1 fois, après
la réaction d'oxydation



TABEAU 3

gaz chimisorbé		oxyde frais	oxyde régénéré 1 fois après réaction	oxyde chauffé dans O ₂ à 200° C
O ₂	chaleur initiale	60 kcal/mole	60 kcal/mole	0
	quantités adsorbées	2,03 cm ³ /g	1,2 cm ³ /g	0
CO	chaleur initiale	42 kcal/mole puis 29 kcal/mole	48 kcal/mole	76 kcal/mole
	quantités adsorbées	3,4 cm ³ /g	4 cm ³ /g	4,8 cm ³ /g
CO ₂	chaleur initiale	46 kcal/mole puis 31 kcal/mole	28 kcal/mole	24 kcal/mole
	quantités adsorbées	9,4 cm ³ /g	6,2 cm ³ /g	4,8 cm ³ /g

différentielle est de 48 kcal/mole CO. Elle est supérieure à celle qui a été obtenue pour l'oxyde de nickel frais (42 kcal/mole pour la première introduction puis 29 kcal/mole) (Chapitre II). La décroissance de la chaleur d'adsorption, en fonction de l'accroissement du taux de recouvrement est plus lente et la quantité adsorbée, avec des chaleurs d'adsorption mesurables, est supérieure ($4 \text{ cm}^3/\text{g}$ eu lieu de $3,4 \text{ cm}^3/\text{g}$) (figure 15). Par contre, chaleur initiale d'adsorption et quantité adsorbée sont inférieures à celles évaluées pendant l'adsorption de CO, sur l'oxyde de nickel chauffé dans l'oxygène. Les caractéristiques de la chimisorption de l'oxyde de carbone, sur l'oxyde de nickel régénéré, sont donc intermédiaires entre celles des chimisorptions de CO sur l'oxyde de nickel frais et sur l'oxyde qui a été chauffé à 200°C dans l'oxygène.

c) Adsorption du gaz carbonique : (figure 49)

L'adsorption du gaz carbonique est très rapide pour toutes les fractions. La quantité fixée ($6,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) est comprise entre celles adsorbées par l'oxyde frais ($9,4 \text{ cm}^3/\text{g}$) (figure 17) et l'oxyde chauffé dans l'oxygène ($4,8 \text{ cm}^3/\text{g}$) (figure 46). L'ordonnée, pour un taux de recouvrement faible, de la courbe $Q = f(\theta)$ (28 kcal/mole CO_2) est également intermédiaire entre celles correspondant aux deux autres oxydes (respectivement 31 kcal/mole: NiO frais (figure 17) et 24 kcal/mole: NiO activé dans O_2 (figure 46)).

d) Conclusions :

Les résultats de la chimisorption des gaz purs sont rassemblés dans le tableau 3. Les valeurs pour l'oxyde de nickel frais sont celles du tableau 2. Les chaleurs d'adsorption et les quantités adsorbées, pour l'oxyde régénéré après réaction et l'oxyde qui a été chauffé à 200°C dans l'oxygène, sont celles indiquées dans ce chapitre.

Toutes les chaleurs d'adsorption correspondent à un taux de recouvrement très faible. Les quantités adsorbées sont celles qui ont été mesurées avec précision par notre méthode. Ce ne sont donc pas les quantités totales qui peuvent se fixer sur ce solide (Chapitre III).

L'oxyde de nickel qui a participé une fois à la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone et qui a été ensuite régénéré, sous vide à 200°C , présente dans tous les cas, un comportement intermédiaire entre celui de l'oxyde frais et celui de l'oxyde qui a été activé à 200°C dans l'oxygène. Il semble donc possible qu'un assez grand nombre de traitements de régénération

succédant à un nombre égal de réactions (4 ou 5) (⁴⁶) (⁵⁹), amène une transformation de l'oxyde de nickel frais telle que ses propriétés superficielles deviennent identiques à celles de l'oxyde qui a été directement chauffé dans l'oxygène à 200°C.

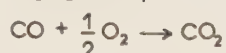
2. - Réaction d'oxydation.

La vitesse de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, catalysée par l'oxyde de nickel, dépend du nombre de sites qui demeurent disponibles, sur le solide, pendant la réaction. Les fractions, pour lesquelles la liaison adsorbat-adsorbant est très énergique, sont les plus inactives car, dès les premières introductions de réactifs, elles sont recouvertes de façon permanente par $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ et $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$. Lorsque l'oxyde a été chauffé dans l'oxygène à 200°C, pendant 24 heures, son activité est très grande, car, d'une part, le gaz carbonique se chimisorbe alors en quantités faibles, avec une énergie peu importante, et, d'autre part, tous les ions $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ participent au mécanisme global de la réaction. L'oxyde de nickel qui a transformé 30 cm³/g de mélange $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, et qui a ensuite été régénéré, sous vide, à 200°C, présente une activité un peu supérieure à celle de l'oxyde frais. Le nombre de sites qui demeurent disponibles pour la réaction est plus élevé sur ce solide que sur le produit initial. Cette augmentation de la surface active peut être provoquée par la chimisorption moins importante de gaz carbonique (6,2 cm³/g au lieu de 9,4 cm³/g pour l'oxyde frais) (tableau 3). De même, la quantité de $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$, stable sur la surface, pourrait être diminuée.

La vérification de cette dernière hypothèse est effectuée en réalisant la réaction d'oxydation sur un oxyde régénéré une fois, qui a été préalablement recouvert de $\text{CO}_{(\text{ads})}$. Cette adsorption orientée, en effet, l'action du mélange stoechiométrique. Elle permet la formation préférentielle de $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ sur la surface dont le comportement peut alors être étudié de façon précise (Chapitre IV).

La courbe de chaleur différentielle (figure 50 B) débute par des valeurs plus élevées (125 kcal/mole CO) que celles trouvées pour la réaction sur un catalyseur identique qui n'a pas adsorbé l'oxyde de carbone (figure 50 A). Ces valeurs traduisent la formation de l'ion $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ sur la surface. Cependant les chaleurs n'atteignent jamais des ordonnées aussi élevées que celles enregistrées pour l'introduction du mélange sur l'oxyde frais ayant pré-adsorbé CO (135 kcal/mole CO) (Chapitre IV). La liaison du complexe $\text{CO}_{3(\text{ads})}^-$ avec la surface est donc un peu moins forte. Au cours des introductions ultérieures, la chaleur décroît progres-

chaleur dégagée par la réaction



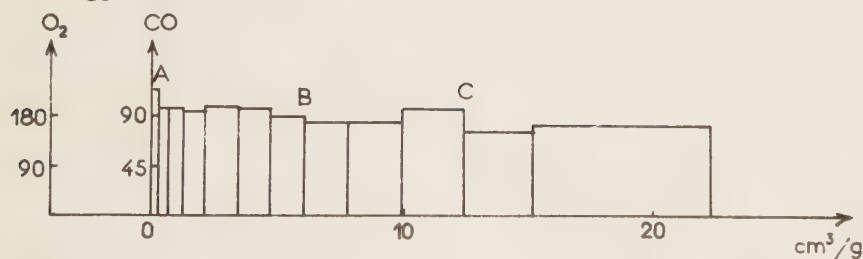
au contact de l'oxyde de nickel

régénéré 1 fois après la réaction

fig. 50

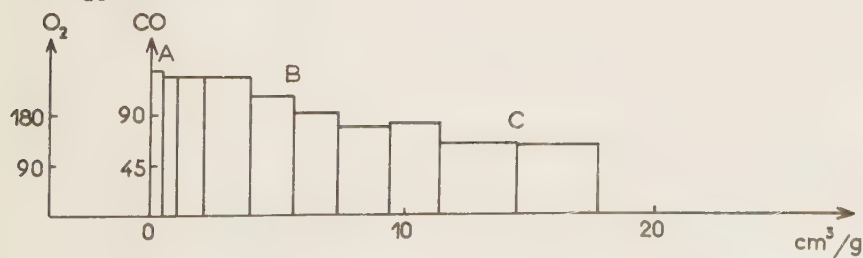
A. oxyde régénéré

kcal pour 1 mole
de



B. oxyde recouvert par CO

kcal pour 1 mole
de



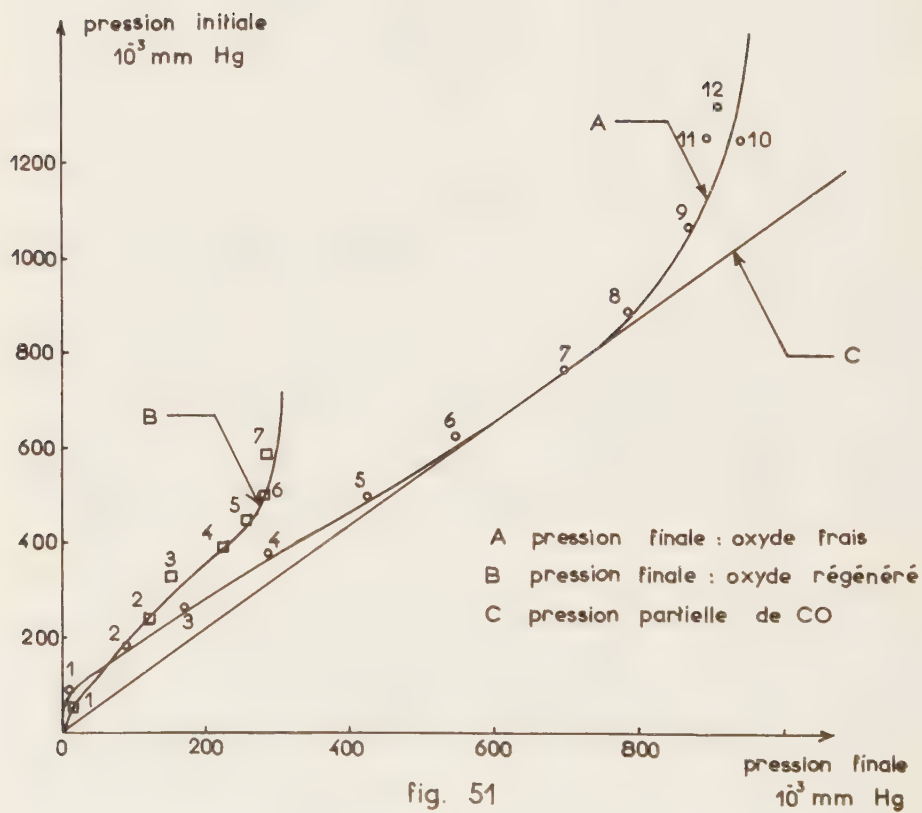
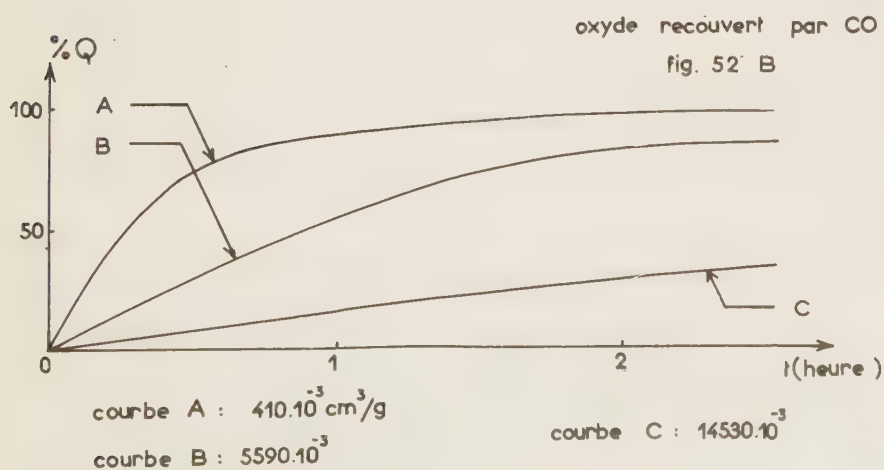
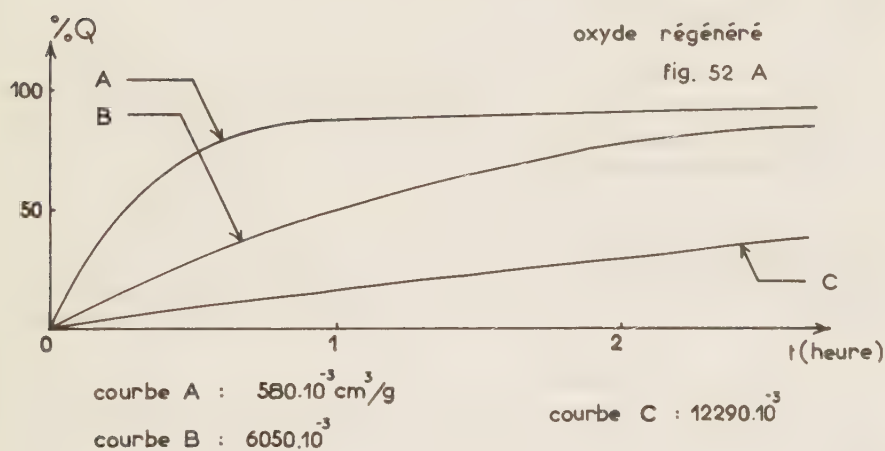


fig. 51

courbes cinétiques traduisant
l'évolution des courbes $Q = f(t)$
oxyde régénéré 1 fois après
la réaction d'oxydation



sivement vers 70 kcal/mole, valeur qui est celle de la réaction en phase homogène. Il y a, alors, réaction et une fraction importante du gaz carbonique est désorbée immédiatement.

La pression finale mesurée après la réaction de chaque incrément de volume n'est pas nulle. La consommation des deux réactifs n'est donc pas réalisée en proportions stoechiométriques. Il y a, comme dans le cas de l'oxyde de nickel frais préalablement recouvert d'oxyde de carbone (Chapitre IV), un enrichissement de la phase gazeuse en oxyde de carbone. La courbe B de la figure 51 met en évidence l'évolution des pressions initiales et finales pour les premières introductions de mélange réactionnel.

Cependant, pour une pression initiale donnée, la pression finale est toujours inférieure à la pression totale de l'oxyde de carbone qui a été introduit (Courbe C figure 51). Dès l'introduction des premiers incréments, une partie de l'oxyde de carbone est donc transformée en gaz carbonique contrairement à ce qui se passe, dans les mêmes conditions, pour l'oxyde frais (Courbe A, figure 51). Ainsi la quantité de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, lié fortement avec la surface, est inférieure, pour l'oxyde régénéré, à celle qui est fixée sur l'oxyde de nickel frais.

Les courbes cinétiques (figure 52 B) confirment ce résultat. Elles sont très proches de celles qui traduisent l'évolution de la réaction des différents incréments, sur l'oxyde régénéré qui n'a pas été recouvert d'oxyde de carbone (figure 52 A). L'adsorption préalable de CO, qui conduit à la formation de $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ ne provoque donc aucun ralentissement de la vitesse de la réaction. Il est possible de conclure que, lorsque l'oxyde de nickel a été régénéré une fois, après avoir participé à la réaction d'oxydation, la majeure partie des ions $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ prend part au mécanisme global de l'oxydation.

3. - Conclusions.

L'oxyde de nickel, qui a catalysé la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone et a ensuite été régénéré, présente donc des différences notables avec celui qui est fraîchement préparé. Il adsorbe moins d'oxygène et de gaz carbonique et plus d'oxyde de carbone. Les chaleurs d'adsorption sont également modifiées. Enfin, la fraction de la surface recouverte par l'ion $\text{CO}_3^-(\text{ads})$, non réactif, est moins importante.

Le comportement de cet oxyde est, dans tous

les cas, intermédiaire entre celui de l'oxyde frais et celui de l'oxyde qui a été chauffé à 200°C dans l'oxygène. Un catalyseur, qui a participé à la réaction et a ensuite été régénéré plusieurs fois et qui a ainsi atteint une activité catalytique maximale⁽⁴⁶⁾⁽⁵⁸⁾, doit donc être identique, au point de vue énergétique, au solide activé dans l'oxygène.

F - CONCLUSIONS GENERALES

La surface de l'oxyde de nickel est modifiée par la réaction d'oxydation et par la régénération ultérieure impliquant un chauffage sous vide à 200°C. Une partie de l'oxygène adsorbé reste fixée sur le solide. Ce gaz n'est pas évacué par un chauffage sous vide à 200°C et la quantité adsorbée augmente régulièrement avec le nombre des réactions d'oxydation et des régénérations⁽⁴⁵⁾.

La modification de la surface a une grande influence sur la chimisorption des réactifs ou du produit de la réaction. La quantité d'oxygène, fixée aux dépens de la phase gazeuse, diminue progressivement et devient nulle lorsque l'oxyde a été chauffé à 200°C dans l'oxygène. La quantité de gaz carbonique chimisorbé décroît également. Par contre, le volume d'oxyde de carbone fixé est plus important, après un nombre élevé de régénérations. Cet accroissement de la chimisorption et de la chaleur d'adsorption de l'oxyde de carbone est dû, pour une part au moins, au fait que ce gaz réagit avec des ions $O_{(ads)}^-$ existant sur la surface.

L'évolution des adsorptions permet de comprendre l'augmentation de l'activité du solide.

La formation immédiate de $CO_{2(ads)}$, par l'intermédiaire des ions $O_{(ads)}^-$, provenant de l'oxygène de la phase gazeuse, devient peu importante car peu d'oxygène est chimisorbé. Pourtant les ions $O_{(ads)}^-$ qui existent sur une surface régénérée sont transformés en gaz carbonique par l'oxyde de carbone.

Le mécanisme faisant intervenir l'ion $CO_{3(ads)}^-$ contrôle la vitesse de la réaction catalytique dans le cas des oxydes régénérés comme dans celui de l'oxyde frais. Certaines fractions de la surface du solide sont recouvertes, dès les premières introductions du mélange gazeux, par du gaz carbonique fortement adsorbé, formé par l'action de l'oxyde de carbone sur les ions $O_{(ads)}^-$, préexistant sur la surface. L'ion $CO_{3(ads)}^-$ est fixé sur des

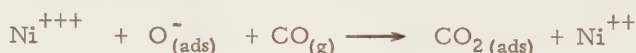
sites peu réactifs. Comme la liaison solide-individualité adsorbée est alors faible, le complexe superficiel est converti par l'oxyde de carbone en gaz carbonique.

La quantité de gaz carbonique, chimisorbé sur la surface, diminue quand le nombre des régénérations augmente. Le nombre des sites actifs non inhibés devient progressivement plus important. L'augmentation de l'activité de l'oxyde de nickel, pour la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, est donc provoquée, après plusieurs traitements de régénération, par l'accroissement de la surface active et par la destruction plus complète de l'ion adsorbé $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$.

Enfin, l'oxyde de nickel, qui a participé un grand nombre de fois à la réaction et a été régénéré, présente une conductivité supérieure à celle de l'oxyde frais⁽⁴⁶⁾. Le solide qui était initialement stoechiométrique devient alors un semi-conducteur de type p, avec excès d'oxygène. Il ne semble pourtant pas qu'il existe un rapport simple entre la semi-conductivité et l'activité catalytique de l'oxyde, bien que l'étape qui déterminerait la vitesse globale de la réaction suppose un échange électronique (Chapitre IV) :



En effet, une réaction, qui provoque le transfert identique d'un électron du solide à l'adsorbat, se traduit au contraire par une inhibition de la surface :



D'autre part, l'inhibition de certains sites superficiels est produite aussi bien par $\text{CO}_{2(\text{ads})}$, espèce électriquement neutre, que par $\text{CO}_3^-_{(\text{ads})}$, ion adsorbé.

Il ne semble donc pas que la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, catalysée à température ordinaire par l'oxyde de nickel, puisse être expliquée de façon simple par la théorie électronique de la catalyse. Par contre, la valeur des énergies de liaison des différentes espèces adsorbées, avec la surface, a permis d'établir un mécanisme réactionnel qui rend compte de tous les phénomènes expérimentaux.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Un solide, tel que l'oxyde de nickel, est un catalyseur parce que la nature énergétique et géométrique de sa surface permet des adsorptions et des réactions superficielles qui font évoluer un mélange de réactifs vers le produit de la réaction, qui ne peut être obtenu sans sa présence, dans les mêmes conditions expérimentales. Le processus réactionnel dépend de la nature des espèces chimisorbées ainsi que des différentes réactions thermodynamiquement possibles sur la surface. Ces interactions ont des vitesses variées et celle de vitesse la plus lente contrôle l'évolution de la réaction catalytique. Enfin, la surface du catalyseur peut être modifiée par la réaction. Sa nature géométrique et énergétique et, par suite, son activité catalytique peuvent être transformées.

L'étude d'une réaction catalysée par un solide nécessite la connaissance de la nature des espèces chimisorbées, la détermination des différentes interactions superficielles possibles, le choix du processus réactionnel le plus probable et, enfin, l'examen de l'évolution de la surface du solide. Ce travail a donc été divisé en quatre parties qui correspondent aux diverses étapes de l'étude de la réaction.

I. Les trois espèces gazeuses en présence, CO , O_2 et CO_2 , peuvent s'adsorber sur la surface de l'oxyde de nickel. L'oxygène est le seul gaz qui se chimisorbe de façon importante sous forme ionique : ainsi, il existe, sur la surface, des ions $\text{O}_{(\text{ads})}^-$. La majeure partie du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone est fixée sans échange électronique. Il est vraisemblable que l'adsorption est provoquée par une liaison covalente avec les ions Ni^{++} superficiels.

II. Les diverses réactions superficielles qui peuvent faire intervenir les gaz et les individualités adsorbées

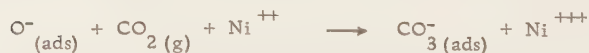
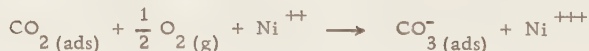
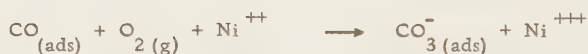
sont déterminées par l'introduction successive des différents gaz purs dans l'enceinte où est placé le catalyseur. Comme une seule espèce gazeuse est présente, à chaque instant, au contact de l'oxyde de nickel, les interactions constatées sont caractéristiques de l'action de ce gaz avec la surface couverte, ou non, d'individualités préadsorbées. Les différents gaz sont mis successivement en présence de l'oxyde de nickel et les introductions sont groupées en quatre séquences :



Les trois gaz s'adsorbent sur la surface de l'oxyde :

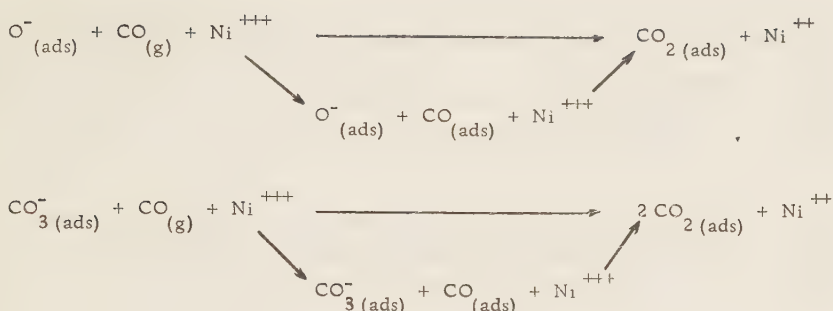


Plusieurs réactions font intervenir un gaz et une espèce adsorbée et conduisent à l'ion superficiel intermédiaire $\text{CO}_3^-(\text{ads})$:



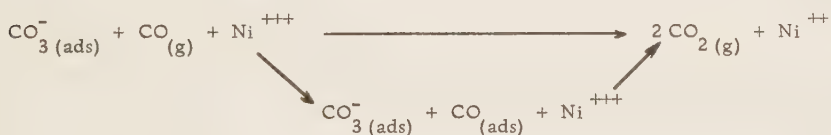
Une fraction des ions $\text{CO}_3^-(\text{ads})$ est liée très énergiquement à la surface et n'est pas transformée ultérieurement en gaz carbonique. Elle constitue un inhibiteur de la réaction catalytique.

Deux processus conduisent au gaz carbonique à l'état adsorbé :



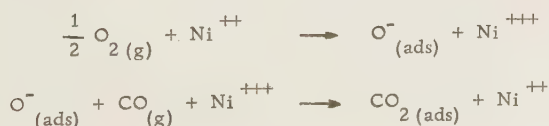
Il est nécessaire que la liaison de $\text{CO}_3^- (\text{ads})$, avec la surface, soit inférieure ou égale à 115 kcal/mole CO, pour que cette dernière étape puisse s'effectuer. Le gaz carbonique adsorbé, qui occupe définitivement les sites sur lesquels il s'est formé, est un inhibiteur de la réaction d'oxydation.

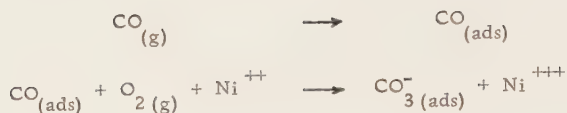
Enfin, la fraction des ions $\text{CO}_3^- (\text{ads})$, qui est plus faiblement liée à la surface (100 kcal/mole CO), peut être convertie immédiatement en gaz carbonique qui ne reste pas adsorbé :



III. La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone a été étudiée en introduisant, au contact de l'oxyde de nickel fraîchement préparé, de petites quantités de mélange stoechiométrique. Cette méthode permet de suivre la variation du taux de recouvrement de la surface, la nature de ce recouvrement ainsi que son influence sur les conditions initiales de la réaction. Par contre, l'inhibition totale par $\text{CO}_2(\text{ads})$ et $\text{CO}_3^- (\text{ads})$ n'est jamais atteinte.

Les fractions de la surface, qui chimisorbent le plus facilement les réactifs, ne participent pas à la réaction. Elles sont recouvertes, dès l'introduction du mélange réactionnel, par $\text{CO}_2(\text{ads})$ et $\text{CO}_3^- (\text{ads})$:

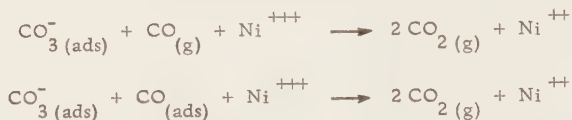




Sur les fractions un peu moins réactives de la surface, le mécanisme réactionnel serait le suivant :



et pour une fraction seulement de $\text{CO}_3^-(ads)$:



Le dernier processus de ce mécanisme constituerait l'étape déterminant la vitesse de l'oxydation catalytique.

Toutes les autres interactions superficielles conduiraient à l'inhibition progressive de la surface et, par suite, à la diminution de son activité catalytique.

IV. Une partie de l'oxygène, qui est adsorbé pendant la réaction d'oxydation, ne peut pas être évacuée sous vide à 200°C, et reste sur la surface du catalyseur. Cette modification de la structure superficielle de l'oxyde de nickel s'accompagne d'une augmentation de son activité catalytique vis-à-vis de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. Comme la quantité d'oxygène, fixée de façon définitive par la surface, s'accroît progressivement avec le nombre des réactions et des régénérations, l'activité maximale n'est atteinte qu'après 4 ou 5 traitements sous vide, à 200°C.

Sur un tel solide, les quantités de gaz adsorbés ainsi que les énergies d'interaction sont très différentes de celles qui sont obtenues pour le produit initial. Ces modifications permettent d'expliquer l'augmentation de l'activité catalytique. En effet, comme la quantité de $\text{CO}_{2(ads)}$ et l'énergie de formation de l'ion $\text{CO}_3^-(ads)$ diminuent, l'effet inhibiteur de ces deux individualités est atténué et une fraction plus importante de la surface

demeure disponible pour la réaction d'oxydation. Bien que le solide régénéré après avoir participé à un grand nombre de réactions, soit, à la fois, plus conducteur et plus actif que le produit frais, il ne semble pas qu'il y ait une corrélation simple entre la semi-conductivité et l'activité catalytique de l'oxyde de nickel.

La calorimétrie a permis de mesurer, dans tous les cas, l'énergie d'interaction des espèces gazeuses avec la surface du solide. Il a été possible d'en déduire les différentes réactions se produisant pendant l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone. La structure de certains composés superficiels, $O_{(ads)}^-$ et $CO_3^-_{(ads)}$, a également pu être déterminée avec l'aide des résultats d'autres techniques. Enfin, le taux de libération de la chaleur de réaction, en fonction du temps, a permis de préciser l'influence de la nature du recouvrement de la surface sur la réaction catalytique.

Cependant, cette méthode ne donne aucune indication précise sur la cinétique du phénomène catalytique et sur la nature des échanges électroniques pouvant se produire pendant les adsorptions et la réaction. Enfin, les quantités totales adsorbées n'ont été obtenues qu'avec une précision médiocre.

Il a donc été nécessaire de faire appel aux résultats d'autres techniques expérimentales pour confirmer ou préciser certaines de nos hypothèses. Les volumes de gaz, adsorbés pendant les différentes séquences, ont été comparés à ceux, évalués avec une précision bien supérieure, par gravimétrie ⁽³⁶⁾ ⁽⁵⁸⁾. Cette dernière technique permet également de mesurer les quantités désorbées par remise sous vide de l'échantillon. L'existence d'espèces ionisées, sur la surface de l'oxyde, qui a pu souvent être déduite de la valeur des chaleurs d'adsorption ou de la forme des courbes $Q = f(\theta)$, a été confirmée ou infirmée par les mesures de la conductivité électrique du solide ⁽³⁶⁾ ⁽³⁸⁾ ⁽⁴⁸⁾ ⁽⁵⁸⁾. Enfin, l'importance du gaz carbonique adsorbé, dans l'inhibition de la réaction, est apparue au cours des expériences de calorimétrie, mais elle a été mise en lumière, de façon plus complète, par l'étude cinétique de la réaction d'oxydation catalytique ⁽⁴⁶⁾ ⁽⁵⁸⁾.

Cependant, la microcalorimétrie est la méthode qui met le plus clairement en évidence l'influence de la structure superficielle du catalyseur dans l'évolution de la réaction catalytique. Le mécanisme réactionnel le plus probable a été déduit, en effet, de l'énergie de liaison existant entre les espèces adsorbées et la surface, de l'énergie de formation des espèces

intermédiaires ainsi que de la variation de ces énergies en fonction du taux de recouvrement. De même, l'augmentation de l'activité catalytique de l'oxyde de nickel, ayant subi des régénérations, a été expliquée par la modification superficielle provoquée par la fixation d'oxygène sur le solide. Cette technique, encore peu employée, constitue donc un moyen très efficace d'étude du mécanisme des réactions de catalyse hétérogène.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) GARNER W.E., STONE F.S., TILEY P.F., Proc. Roy. Soc., A 211, 472, (1952).
- (²) SCHACHNER H., Cobalt, 2, 37, (1959).
- (³) MARCELLINI R.P., Thèse Lyon (1959).
- (⁴) ROBERTS J.K., Proc. Roy. Soc., A 152, 445, (1935).
- (⁵) MAGNUS A., GIEBENHAIN H., Z. Physik. Chem., A 143, 265, (1927).
- (⁶) MARSHALL E., COOK W., J. amer. chem. Soc., 51, 2019, (1929).
- (⁷) YOUNG D.M., CROWELL A.D., Physical Adsorption of gases, 72, Butterworths, London, (1962).
- (⁸) KRUYT H.R., MODDERMAN J.G., Chem. Rev., 7, 259, (1930).
- (⁹) GARNER W.E., Trans. Farad. Soc., 29, 261, (1932).
- (¹⁰) SWIETOSLAWSKI W., BARTOSZEWICZOWNA E., Bull. Intern. Acad. Polonaise, A, 336, (1931).
- (¹¹) BARRY F., BARRETT E., J. amer. chem. Soc., 55, 3088, (1933).
- (¹²) MAXTED E.B., HASSID N., J. chem. Soc., 3313, (1931).
- (¹³) BEEBE R.A., Trans. Farad. Soc., 28, 761, (1935).
- (¹⁴) LENDLE A., Z. Physik. Chem., A 172, 77, (1935).
- (¹⁵) GARNER W.E., BULL H.I., HALL M.H., J. chem. Soc., 837, (1931).
- (¹⁶) GARNER W.E., VEAL F.J., J. chem. Soc., 1436, (1935).
- (¹⁷) SCHWAB G.M., BRENNECKE W., Z. Physik. Chem. Bodenstein Festband, 907, (1931).
- (¹⁸) WARD A.F.H., Proc. Roy. Soc., A 133, 506, (1931).
- (¹⁹) BEECK O., Rev. Mod. Phys., 17, 61, (1945).
- (²⁰) MILLER A.R., ROBERTS J.K., Proc. Cambridge Phil. Soc., 37, 82, (1941).

- (²¹) ROBERTS J.K., "Some Problems in Adsorption"
Cambridge University Press (1939).
- (²²) MILLER A.R., "The Adsorption of Gases on Solids"
Cambridge University Press (1949).
- (²³) DE BOER J.H., "Chimisorption" ed. Garner W.E.,
Butterworths London 26, (1957).
- (²⁴) DE BOER J.H., "Electron Emission and Adsorption
Phenomena", Cambridge (1935).
- (²⁵) MIGNOLET J.C.P., Bull. Soc. chim. Belg., 64, 126, (1955).
- (²⁶) AIGRAIN P.R., DUGAS C.R., Z. Elekt. Ang. Phys. Chem.,
56, 363, (1952).
- (²⁷) KOGAN M., SANDOMIRSKII B., Kinetica i Kat. SSSR,
5, 1129, (1959).
- (²⁸) KEIER N.P., Kinetica i Kat., 1, (1), 83, (1960).
- (²⁹) CALVET E., PRAT H., "Microcalorimétrie, Applications
physicochimiques et biologiques", Masson ed., (1956).
- (³⁰) TIAN A., J. Chim. Phys., 20, 132, (1923).
- (³¹) CALVET E., PRAT H., "Microcalorimétrie", Dunod. ed.,
(1958).
- (³²) MERLIN A., TEICHNER S.J., Compt. Rend., 236, 1892, (1952).
- (³³) TEICHNER S.J., MORRISON J.A., Trans. Farad. Soc.,
51, 961, (1955).
- (³⁴) TEICHNER S.J., MARCELLINI R.P., RUE P.,
Advances in Catalysis, IX, 458, (1957).
- (³⁵) GREGG S.J., "The Surface Chemistry of Solids" Chapman
et Hall, London, (1951).
- (³⁶) ROGINSKII S.J., TSELINSKAYA T.S., J. Phys. Chem. USSR,
21, 919, (1947).
J. Phys. Chem. USSR, 21, 919, (1947)
J. Phys. Chem. USSR, 22, 11, (1948).
Acta Phys. Chim. USSR, 19, 225, (1944).
- (³⁷) PRASAD M., TENDULKA M.G., FOEX M., Bull. Soc. chim.,
373, (1952).
- (³⁸) MARCELLINI R.P., RANC R.E., TEICHNER S.J.,
II Congrès Intern. sur la Catalyse, Paris (1960), 289, Technip,
Paris (1961).
- (³⁹) STONE F.S., "Chemisorption", 184, Butterworths, London,
(1957).

- (⁴⁰) HAUFFE K., Advances in Catalysis, VII, (1955).
- (⁴¹) HEILAND G., Z. Phys., 138, 459, (1954).
- (⁴²) RUDHAM R., STONE F.S., "Chemisorption", 205, Butterworths, London, (1957).
- (⁴³) WINTER E.S., J. Chem. Soc., 2726, (1955).
- (⁴⁴) MASSEY H.S.W., BURHOP E.H.S., "Electronic and Impact Phenomena" O U P, London (1952).
- (⁴⁵) "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", 500, Nat. Bur. of Stand, (Feb. 1952).
- (⁴⁶) RANC R., Thèse Lyon (1963).
- (⁴⁷) PARRAVANO G., DOMENICALI C.A., J. Chem. Phys., 26, 359, (1957).
- (⁴⁸) DE BOER J.H., VERWEY E.J.W., Proc. Phys. Soc. Lond. extra part., 49, 59, (1937).
- (⁴⁹) VERWEY E.J.W., "Semi-conducting Materials", 151, Butterworths, London (1951).
- (⁵⁰) MORIN F.J., Bell Syst. Tech. J., 37, 1047, (1958).
- (⁵¹) VAN HOUTEN S., J. Phys. Chem. Solids, 17, 7, (1960).
- (⁵²) SCHOTTKY W., Z. Phys., 113, 367, (1939).
Z. Phys., 118, 539, (1942).
- (⁵³) WEISZ P.B., J. Chem. Phys., 20, 1483, (1952).
J. Chem. Phys., 21, 1531, (1953).
- (⁵⁴) KLIER K., II Congrès Intern. sur la Catalyse, Paris (1960),
323, Technip, Paris (1961).
- (⁵⁵) DELL R.M., STONE F.S., Trans. Farad. Soc., 50, 501, (1954).
- (⁵⁶) STONE F.S., Advances in Catalysis, XIII, 1, (1962).
- (⁵⁷) WAGMAN D.D., KILPATRICK J.E., TAYLOR W.J.,
PITZER K.S., ROSSINI F.D., J. Res. Nat. B. of Stand.,
34, 143, (1945).
PROSEN E.J., JESSUP R.S., ROSSINI F.D.,
J. Res. Nat. B. of Stand., 33, 447, (1944).
PROSEN E.J., ROSSINI F.D.,
J. Res. Nat. B. of Stand., 33, 439, (1944).
- (⁵⁸) RUE P., Thèse Lyon (à paraître).
- (⁵⁹) COUE J., Thèse Lyon (à paraître).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES SURFACES CRISTALLINES PAR LA DIFFRACTION
DES ELECTRONS LENTS.

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MM.M. PRETTRE

J. BRACONNIER

E. CALVET

Ch. EYRAUD

S.J. TEICHNER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 18 Avril 1963

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

LMD
99, Av. de Saxe, LYON
Dépôt Légal - Mai 1963

